

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

**MÁRCIO ROBERTO SCHNEIDER**

**AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA TAXA DE  
BIODEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS MONOAROMÁTICOS E  
ETANOL EM AMBIENTES SUBSUPERFICIAIS**

Dissertação apresentada à Universidade  
Federal de Santa Catarina, para obtenção  
do título de Mestre em Ciências em  
Engenharia Ambiental na área de  
Tecnologias de Saneamento Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil

Florianópolis, março de 2001

**AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA TAXA DE  
BIODEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS MONOAROMÁTICOS E ETANOL  
EM SISTEMAS SUBSUPERFICIAIS**

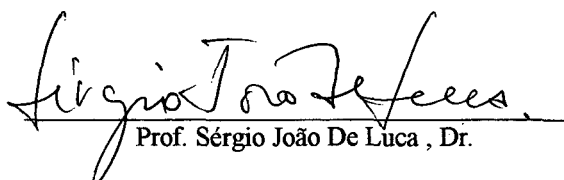
**MÁRCIO ROBERTO SCHNEIDER**

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós - Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de


**MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL**


na Área de Tecnologias de Saneamento Ambiental

Aprovado por:

  
Prof. Sérgio João De Luca, Dr.

  
Prof.ª Regane Helena Ribeiro da Costa, Dr.ª

  
Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.  
(Coordenador)

  
Prof. Henry Xavier Corseuil, Dr.  
(Orientador)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL  
MARÇO/2001

## **AGRADECIMENTOS**

Desejo expressar meus sinceros agradecimentos a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Henry X. Corseuil, grande exemplo de seriedade e dedicação à pesquisa científica, pela valiosa e indispensável orientação que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa e ao CENPS/PETROBRAS pelo apoio financeiro ao projeto “Biorremediação de Aquíferos Contaminados por Derramamentos de Gasolina”.

Aos doutorandos Maria Lúcia Ribeiro, Beatriz Kaipper e em especial a Marilda Fernandes pelo apoio incondicional para realização deste trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica do Laboratório REMAS: Ana Paula, Fernanda e Viviane que trabalharam incessantemente durante as coletas de dados de campo.

Ao meu pai e aos meus irmãos, que mesmo distantes, sempre me apoiaram e incentivaram.

A minha noiva Soraia, que me apoiou e suportou a minha ausência em momentos importantes.

E, principalmente, a Deus por me dar força e coragem em todos os momentos de minha vida.

## SUMÁRIO

RELAÇÃO DE FIGURAS .....	vi
RELAÇÃO DE TABELAS .....	ix
RESUMO .....	xi
ABSTRACT .....	xii
SIMBOLOGIA .....	xiii
CAPÍTULO I .....	1
1. INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO II .....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1 Modelos de Destino e Transporte de Contaminantes em Aquíferos .....	4
2.1.1 Advecção .....	5
2.1.2 Dispersão Hidrodinâmica .....	6
2.1.2.1 Dispersão Mecânica .....	6
2.1.2.2 Difusão .....	6
2.1.2.3 Equação da Dispersão Hidrodinâmica .....	8
2.1.3 Sorção e Retardo .....	10
2.1.4 Biodegradação .....	12
2.1.4.1 Modelos de Biodegradação .....	13
2.2 Métodos de Cálculo dos Coeficientes de Biodegradação de primeira ordem .....	19
CAPÍTULO III .....	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	20
3.1 Área de Estudo .....	20
3.1.1 Características Hidrogeológicas Geoquímicas .....	21
3.2 Fonte de Contaminação .....	22
3.3 Amostragem .....	23
3.4 Métodos de Campo para a Determinação dos Coeficientes de Decaimento de primeira ordem .....	24
3.4.1 Correção com o Trimetilbenzeno .....	24
3.4.2 Método de Buscheck e Alcantar .....	26

3.4.3 Método do Fluxo de Massa.....	27
3.4.4 Modelo Matemático Bioscreen.....	29
3.5 Avaliação do Comportamento da Pluma de Contaminantes Dissolvidos .....	31
3.5.1 Método Estatístico.....	31
3.5.2 Método Gráfico .....	33
CAPÍTULO IV .....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
4.1 Comportamento da Pluma de Contaminantes Dissolvidos .....	34
4.1.1 Método Estatístico de Mann-Kendall.....	34
4.1.2 Análise Gráfica.....	36
4.2 Determinação do Fluxo Advectivo e Dispersivo da Água Subterrânea.....	39
4.3 Velocidade de Migração dos Hidrocarbonetos do Petróleo e Etanol.....	40
4.4 Determinação da Cinética de Biodegradação dos Hidrocarbonetos do Petróleo e Etanol na Fase Aquosa .....	42
4.4.1 Método da Correção com o Trimetilbenzeno .....	42
4.4.2 Método de Buscheck e Alcantar.....	47
4.4.3 Método do Fluxo de Massa.....	51
4.4.4 Modelo Matemático Bioscreen.....	57
4.5 Comparação dos Métodos para Determinação dos Coeficientes de Biodegradação ( $\lambda$ ) de campo .....	61
CAPÍTULO V.....	64
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....	64
5.1 Conclusões.....	64
5.1 Recomendações.....	66
CAPÍTULO VI .....	68
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	68
ANEXO .....	74

## RELAÇÃO DE FIGURAS

FIGURA 2.1 –	Representação da influência dos processos de transporte (advecção e dispersão hidrodinâmica com sorção e biodegradação) sobre a concentração de um contaminante em um sistema de fluxo unidimensional .....	5
FIGURA 2.2 –	Processos físicos que causam a dispersão mecânica.....	8
FIGURA 2.3 –	Distribuição normal ou Gaussiana das concentrações dos contaminantes.....	10
FIGURA 2.4 –	Tipos de isothermas de sorção.....	11
FIGURA 2.5 –	Simulação da cinética de Monod com crescimento.....	17
FIGURA 3.1 –	Poços para o monitoramento da pluma de brometo de potássio, BTEX e etanol.....	21
FIGURA 3.2 –	Variações na direção do fluxo da água subterrânea no período de jun/1998 a out/1999. ....	22
FIGURA 3.3 –	Pontos representativos das concentrações de BTEX na linha central da pluma.....	25
FIGURA 3.4 –	Locação das seções transversais onde foram calculados os fluxos de massas dos contaminantes. ....	28
FIGURA 3.5 –	Esquema do posicionamento dos pontos de amostragem e suas respectivas áreas de influência para a seção transversal 1.....	28
FIGURA 3.6 –	Análise do comportamento da pluma pelo método estatístico Mann-Kendall.....	32
FIGURA 4.1 -	Análise de tendência de migração da pluma de BTEX, etanol e KBr na 1ª. linha de poços de monitoramento .....	35
FIGURA 4.2 -	Análise de tendência de migração da pluma de BTEX, etanol e KBr na 5ª. linha de poços de monitoramento .....	35

FIGURA 4.3 -	Fluxo de massa do etanol, dos BTEX totais e nível da água subterrânea versus o tempo em 5 seções transversais da pluma, no período de dezembro/1998 a novembro/2000. A linha tracejada indica a tendência a estabilidade da pluma.....	38
FIGURA 4.4 -	Fluxo de massa do benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos totais, etanol e brometo de potássio versus a distância da fonte, referente as três últimas amostragens.....	39
FIGURA 4.5 -	Entrada de dados do modelo Bioscreen.....	40
FIGURA 4.6 -	Curva de decaimento de primeira ordem sem degradação ajustada aos dados de campo do traçador KBr.....	40
FIGURA 4.7 -	Gráficos das concentrações dos compostos BTEX corrigidas com o trimetilbenzeno versus o tempo de deslocamento, considerando o efeito do retardo .....	44
FIGURA 4.8 -	Gráficos das concentrações dos compostos BTEX corrigidas com o trimetilbenzeno versus o tempo de deslocamento, desconsiderando o efeito do retardo .....	45
FIGURA 4.9 -	Gráficos das concentrações dos compostos BTEX versus a distância da fonte, considerando o efeito do retardo sobre a velocidade dos contaminantes ( $R>1$ ).....	49
FIGURA 4.10 -	Gráficos das concentrações dos compostos BTEX e etanol versus a distância da fonte, desconsiderando o efeito do retardo sobre a velocidade dos contaminantes ( $R=1$ ).....	50
FIGURA 4.11 -	Gráficos dos fluxos de massa dos compostos BTEX versus a distância da fonte, considerando o efeito do retardo sobre a velocidade dos contaminantes.....	52
FIGURA 4.12 -	Gráficos dos fluxos de massa dos compostos BTEX, etanol e do traçador KBr versus a distância da fonte, desconsiderando o efeito do retardo sobre a velocidade dos contaminantes .....	53
FIGURA 4.13 -	Gráficos do logaritmo natural dos fluxos de massa dos compostos BTEX versus a distância da fonte, considerando o efeito do retardo sobre a velocidade dos contaminantes .....	55
FIGURA 4.14 -	Gráficos do logaritmo natural dos fluxos de massa dos compostos BTEX, etanol e do traçador KBr versus a distância da fonte, desconsiderando o efeito do retardo sobre a velocidade dos contaminantes.....	56

FIGURA 4.15 - Ajuste das curvas de decaimento de primeira ordem aos dados de campo.....	60
FIGURA 4.16 - Distribuição de frequência do coeficiente de biodegradação ( $\lambda$ ) para BTX totais em 79 locais contaminados nos Estados Unidos .....	63



## RELAÇÃO DE TABELAS

TABELA 2.1 – PROCESSOS ENVOLVIDOS NO METABOLISMO MICROBIANO DA MATÉRIA ORGÂNICA .....	13
TABELA 2.2 – FATORES DE UTILIZAÇÃO BASEADOS NA DEGRADAÇÃO DE BTEX.....	18
TABELA 4.1 – VELOCIDADES MÉDIAS DE MIGRAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX .....	41
TABELA 4.2 – CONCENTRAÇÕES DOS CONTAMINANTES NA LINHA CENTRAL DA PLUMA .....	43
TABELA 4.3 – CONCENTRAÇÕES DOS CONTAMINANTES CORRIGIDAS COM O TRAÇADOR 1,3,5-TMB.....	43
TABELA 4.4 – TEMPO DE PERCURSO DOS CONTAMINANTES EM FUNÇÃO DO FATOR DE RETARDO .....	43
TABELA 4.5 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE REGRESSÃO E COEFICIENTES DE DECAIMENTO DOS COMPOSTOS BTEX .....	46
TABELA 4.6 – COEFICIENTES DE BIODEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX E ETANOL OBTIDOS PELO MÉTODO DE BUSCHECK E ALCANTAR.....	47
TABELA 4.7 – FLUXO DE MASSA DOS COMPOSTOS BTEX E ETANOL COM E SEM RETARDO EM CINCO SEÇÕES TRANSVERSAIS DA PLUMA .....	51
TABELA 4.8 – COEFICIENTES DE BIODEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX E ETANOL CALCULADOS PELO MÉTODO DO FLUXO DE MASSA.....	54
TABELA 4.9 – DADOS PARA O CÁLCULO DA MASSA SOLÚVEL DOS COMPOSTOS BTEX E ETANOL NA FONTE.....	57
TABELA 4.10 – DADOS DE ENTRADA DO MODELO BIOSCREEN.....	58
TABELA 4.11 – COEFICIENTES DE DECAIMENTO CALCULADOS ATRAVÉS DO MODELO BIOSCREEN .....	59
TABELA 4.12 – COEFICIENTES DE DECAIMENTO CALCULADOS ATRAVÉS DO MODELO BIOSCREEN .....	61

TABELA 4.13 – VALORES DOS COEFICIENTES DE BIODEGRADAÇÃO OBTIDOS PELOS MÉTODOS DE CAMPO CONSIDERANDO O EFEITO DO RETARDO.....	62
TABELA 4.14 – VALORES DOS COEFICIENTES DE BIODEGRADAÇÃO OBTIDOS PELOS MÉTODOS DE CAMPO DESPREZANDO O EFEITO DO RETARDO.....	62
TABELA I – CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NA DA 1ª AMOSTRAGEM DE DADOS REALIZADA EM DEZEMBRO/1998.....	75
TABELA II – CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NA DA 2ª AMOSTRAGEM DE DADOS REALIZADA EM JANEIRO/1999.....	76
TABELA III – CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NA DA 3ª AMOSTRAGEM DE DADOS REALIZADA EM MARÇO/1999.....	78
TABELA IV – CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NA DA 4ª AMOSTRAGEM DE DADOS REALIZADA EM MAIO/1999.....	80
TABELA V – CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NA DA 5ª AMOSTRAGEM DE DADOS REALIZADA EM AGOSTO/1999.....	82
TABELA VI – CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NA DA 6ª AMOSTRAGEM DE DADOS REALIZADA EM NOVEMBRO/1999.....	85
TABELA VII – CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NA DA 7ª AMOSTRAGEM DE DADOS REALIZADA EM ABRIL/2000.....	88
TABELA VIII – CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NA DA 8ª AMOSTRAGEM DE DADOS REALIZADA EM NOVEMBRO/2000.....	91

## RESUMO

Nas últimas décadas tem aumentado o número de derramamentos de petróleo e seus derivados (principalmente gasolina e óleos), ocasionando a contaminação dos ambientes subsuperficiais denominados aquíferos. O contato da gasolina com a água subterrânea faz com que os hidrocarbonetos monoaromáticos mais solúveis como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos migrem com o fluxo da água subterrânea e atinjam pontos de exposição como poços de abastecimento de água potável. Este problema ainda é agravado pela adição de 22 a 24% de etanol na gasolina comercial brasileira, que aumenta a solubilidade dos compostos BTEX na água subterrânea elevando a concentração nas plumas de contaminação.

O decaimento das concentrações dos contaminantes dissolvidos da água subterrânea foi avaliado através de equações que relacionam o transporte dos contaminantes (processo advectivo, dispersivo e sorção) e as reações de transformação (biodegradação e volatilização). O conhecimento das taxas de biodegradação associadas aos modelos de transporte e transformação permite a avaliação do risco de contaminação e a necessidade de se tomar medidas de remediação que acelerem a degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos do petróleo (ex.: BTEX) em locais contaminados.

Este trabalho apresenta e discute os métodos usualmente empregados na determinação dos coeficientes de biodegradação baseados em modelos cinéticos de decaimento de primeira ordem. Utilizando-se os dados de concentração dos compostos BTEX e etanol de oito amostragens de campo da área experimental da Fazenda Ressacada, foi feita a análise gráfica e estatística do fluxo de massa dos contaminantes no período de dezembro de 1998 a novembro de 2000, o que demonstrou que os contaminantes apresentam comportamento transiente de migração. Os resultados obtidos através da avaliação do método da correção com o trimetilbenzeno, método de Buscheck e Alcantar, método do fluxo de massa e o modelo de transporte e transformação (Bioscreen), mostraram que o modelo Bioscreen é o método que melhor se adequa as condições de fluxo transiente das plumas de BTEX e etanol. O cálculo dos coeficientes cinéticos de biodegradação com o Bioscreen revelaram as seguintes meia vidas: etanol = 0,60 ano; tolueno = 0,70 ano; benzeno = 1,00 ano; etilbenzeno e xilenos totais = 1,20 ano.

## ABSTRACT

In the last few decades, spills of petroleum along with its derivatives (particularly gasoline and oils) have been increasing, contaminating the subsuperficial environments called aquifers. The contact of gasoline with water makes the most soluble monoaromatic hydrocarbons (benzene, toluene, ethylbenzene, and total xylene, known as BTEX) migrate with groundwater flow and reach exposure points such as drinking water wells. This problem is aggravated by the addition of 22 to 24% ethanol into the commercial Brazilian gasoline, which enhances BTEX solubility in groundwater, increasing their concentration in contamination plumes.

The concentration decay of contaminants dissolved in groundwater is assessed through equations that relate contamination transport processes (advection, dispersion and sorption) and the transformation reactions (biodegradation and volatilization). The knowledge of biodegradation rates associated with transport and transformation models makes it possible the assessment of contamination risk and the need to take remediation measures that speed up petroleum monoaromatic hydrocarbon degradation at contaminated sites.

This research presents and discusses methods usually applied to determine biodegradation coefficients on the basis of first-order decay kinetics models. By using data of BTEX and ethanol concentrations of eight samples collected from a field experiment, a graphic and statistic analysis of contaminant mass flow was carried out from December 1998 to November 2000. The analysis demonstrates that contaminants show a transient migration behavior. The results from the evaluation of the correction method with trimethylbenzene, Buscheck and Alcantar methods, mass flow method, and transport and transformation method (Bioscreen) show that Bioscreen is the method that best fits transient flow conditions of BTEX and ethanol plumes. The calculation of biodegradation kinetics coefficients with Bioscreen revealed the following half-lives: ethanol = 0.60 year; toluene = 0.70 year; benzene = 1.00 year; ethylbenzene and total xilenes = 1.20 year.

## SIMBOLOGIA

### Arábicos

- $A_i$  = Área de concentração efetiva em uma seção transversal  $i$  ( $L^2$ )  
 $C$  = Concentração do contaminante ( $ML^{-3}$ )  
 $C_0$  = Concentração inicial do contaminante ( $ML^{-3}$ )  
 $C_{A,corr}$  = Concentração do contaminante corrigida em um ponto A da linha central da pluma ( $ML^{-3}$ )  
 $C_{B,corr}$  = Concentração do contaminante corrigida em um ponto B da linha central da pluma ( $ML^{-3}$ )  
 $C_s$  = Concentração do composto químico sorvido ( $ML^{-3}$ )  
 $C_w$  = Concentração do composto químico em solução ( $ML^{-3}$ )  
 $D$  = Coeficiente de difusão molecular ( $L^2T^{-1}$ )  
 $D^*$  = Coeficiente de difusão molecular efetivo ( $L^2T^{-1}$ )  
 $D_x$  = Coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal ( $L^2T^{-1}$ )  
 $F$  = Fator de utilização (-)  
 $F_0$  = Fluxo de massa inicial na região da fonte ( $MT^{-1}$ )  
 $F_i$  = Fluxo de massa em uma seção transversal  $i$  ( $MT^{-1}$ )  
 $F_x$  = Fluxo de massa total em uma seção transversal a uma distância  $x$  da fonte ( $MT^{-1}$ )  
 $h$  = Nível da água subterrânea (L)  
 $k$  = Coeficiente de decaimento de concentrações que incorpora a biodegradação, advecção, dispersão, sorção e diluição ( $T^{-1}$ )  
 $K$  = Condutividade hidráulica ( $LT^{-1}$ )  
 $K_d$  = coeficiente de distribuição ( $L^3M^{-1}$ )  
 $k_m$  = Taxa máxima específica de utilização de substrato ( $ML^{-3}T$ )  
 $K_s$  = Coeficiente de saturação ( $ML^{-3}$ )  
 $L$  = Distância entre dois piezômetros (L)  
 $L_p$  = Comprimento da pluma (L)  
 $n$  = Expoente de Freundlich (-)  
 $O$  = Concentração de receptores de elétrons ( $ML^{-3}$ )

- $r$  = *coeficiente de correlação (-)*  
 $R$  = *Fator de retardo (-)*  
 $S$  = *Valor estatístico de Mann-Kendall (-)*  
 $t$  = *Tempo (T)*  
 $t_{1/2}$  = *Tempo de meia vida (T)*  
 $TMB_A$  = *Concentração de 1,3,5-trimetilbenzeno em um ponto amostral A da linha central da pluma (ML<sup>-3</sup>)*  
 $TMB_B$  = *Concentração de 1,3,5-trimetilbenzeno em um ponto amostral B da linha central da pluma (ML<sup>-3</sup>)*  
 $V_c$  = *Velocidade de deslocamento do contaminante (LT<sup>-1</sup>)*  
 $v_x$  = *Velocidade da água subterrânea (LT<sup>-1</sup>)*  
 $X$  = *Concentração de microorganismos (ML<sup>-3</sup>)*  
 $x$  = *Distância percorrida pelo contaminante em relação a fonte de contaminação (L)*  
 $x,y,z$  = *Eixos coordenados cartesianos*  
 $Y$  = *razão entre a massa de microorganismos formados e a massa de substrato utilizado (MM<sup>-1</sup>)*

## Gregos

- $\alpha_z$  = *Dispersividade vertical (L)*  
 $\alpha_y$  = *Dispersividade transversal (L)*  
 $\alpha_x$  = *Dispersividade longitudinal (L)*  
 $\mu_{max}$  = *Taxa de crescimento específico máximo (T<sup>-1</sup>)*  
 $\eta_e$  = *porosidade efetiva (-)*  
 $\rho_b$  = *Densidade do aquífero (ML<sup>-3</sup>)*  
 $\lambda$  = *Coeficiente de biodegradação (T<sup>-1</sup>)*  
 $\mu$  = *Taxa de crescimento específico (T<sup>-1</sup>)*  
 $\sigma$  = *Desvio padrão (-)*

## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas fazem parte da contínua circulação da água em nosso planeta, que é denominado ciclo hidrológico. Excluindo as reservas dos gelos polares, cerca de 97,6% da água doce pertence aos aquíferos, que têm um papel fundamental no abastecimento doméstico, industrial e agrícola (ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DE RECURSOS HÍDRICOS - APRH, 2000). No estado de São Paulo, por exemplo, 47,7 % dos municípios são totalmente abastecidos pelas águas subterrâneas e 23,9 % recebem contribuição parcial (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB, 1997).

Nas últimas décadas, tem aumentado a frequência de acidentes ambientais envolvendo a contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos de petróleo. A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) estima que 35% dos tanques subterrâneos de armazenamento de combustíveis nos Estados Unidos apresentam vazamentos, nos quais semanalmente, mais de mil novos vazamentos são encontrados (BRATBERG e HOPKINS, 1995). ~~No Brasil existem mais de 27 mil postos de combustíveis~~ (PETROBRAS, 1996). É desconhecida a quantidade de tanques que estão em vazamento ou prestes a vazar. Entretanto, sabe-se que muitos destes tanques foram construídos na época do grande avanço tecnológico no Brasil em 1970. Sabe-se também que os tanques de armazenamento construídos nesta época possuem uma vida útil de 25 anos (CORSEUIL e MARTINS, 1997).

Nos derramamentos de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação dos aquíferos subterrâneos utilizados como fonte de abastecimento para o consumo humano. O contato da gasolina com a água subterrânea faz com que esta se dissolva parcialmente, liberando os compostos do grupo BTEX como o benzeno, tolueno,

etilbenzeno e os xilenos (isômeros *orto*, *meta* e *para*) que são os constituintes da gasolina que apresentam maior solubilidade em água. Um fator que potencializa a contaminação dos aquíferos é a presença de 22 a 24% de etanol na gasolina comercial brasileira, fazendo com que haja um aumento da dissolução dos BTEX na água subterrânea (FERNANDES e CORSEUIL, 1996). Os efeitos crônicos sobre a saúde humana de alguns dos constituintes da gasolina (benzeno, tolueno, xilenos, naftaleno, alquilbenzenos e PAHs) incluem a depressão do sistema nervoso central e efeitos sobre o fígado, rins e pulmões, podendo levar ao câncer (NATIONAL PARK SERVICE, 1997). Com relação aos padrões de potabilidade da água, a portaria 1.469 do Ministério da Saúde de 29 de dezembro de 2000 estabelece as concentrações máximas permitidas para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos como sendo  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $170 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $200 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $300 \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente.

As técnicas empregadas na remediação de aquíferos geralmente envolvem altos custos e longos períodos de tempo. Além disso, as limitações tecnológicas podem impedir o alcance dos padrões de remediação estabelecidos. Para avaliar a necessidade da aplicação de determinados métodos de remediação e de resguardar a saúde da população exposta a contaminação, os padrões de remediação são baseados em avaliações de riscos (FINOTTI, 1997). Nas metodologias que incorporam a avaliação de risco, o conhecimento da cinética de decaimento das concentrações dos contaminantes no aquífero é um fator essencial para previsão do comportamento das plumas em relação a um ponto de exposição (ex.: um poço de captação de água para abastecimento). O conhecimento da taxa de biodegradação, associado as componentes de transporte advectivo, dispersivo e de retardo, permite que se aplique modelos matemáticos que podem fornecer informações sobre o movimento da massa de contaminantes na água subterrânea. Desta forma, pode-se avaliar o risco de contaminação e se determinar quais os casos onde existe a necessidade de se tomar medidas de remediação que acelerem a degradação dos hidrocarbonetos do petróleo. No caso específico de derramamentos de derivados do petróleo e etanol não existe ainda disponível na literatura nenhuma informação sobre a velocidade de degradação dos contaminantes.



### Objetivos do Trabalho:

Como parte integrante da pesquisa “Biorremediação de Aquíferos Contaminados por Derramamentos de Gasolina” realizada em parceria com o Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobrás (CENPES) e a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), este estudo teve como objetivos:

- Avaliar as metodologias usualmente empregadas no cálculo da cinética de decaimento de primeira ordem para contaminantes dissolvidos em águas subterrâneas.
- Determinar para aquíferos arenosos os valores mais adequados de coeficientes de primeira ordem para hidrocarbonetos monoaromáticos e etanol.
- Definir a metodologia mais adequada para se quantificar a taxa de biodegradação de contaminantes dissolvidos em derramamentos subsuperficiais de derivados do petróleo.
- Avaliar o comportamento das plumas de BTEX e etanol em relação a tendência de migração (se a pluma está avançando, regredindo ou em estado estacionário).

## CAPÍTULO II

### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para se estimar o comportamento da pluma de contaminantes na água subterrânea é importante determinar o comportamento e a interação dos processos físicos químicos e biológicos. A advecção e dispersão irão transportar e espalhar, respectivamente, a pluma no meio poroso, reduzindo a concentração, mas não a massa total de soluto no volume de controle. Como processo de transformação, a biodegradação é o processo mais importante, pois a partir de populações microbianas nativas, faz com que a massa e a concentração dos contaminantes sejam reduzidas.

#### 2.1 Modelos de Destino e Transporte de Contaminantes em Aquíferos

A maioria dos modelos de destino e transporte de contaminantes na zona saturada é baseada em balanços de massa que incorporam processos tais como: advecção, dispersão, sorção e biodegradação como uma função do tempo e/ou do espaço, podendo ser representado matematicamente pela Equação 2.1 (DOMENICO e SCHWARTZ, 1998).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[ D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \right] - \lambda C \quad (2.1)$$

Onde  $C$  é a concentração de um contaminante dissolvido,  $t$  é o tempo,  $D_x$  é a dispersão hidrodinâmica,  $v_x$  é a velocidade da água subterrânea,  $x$  é a distância ao longo do caminho de fluxo,  $\lambda$  é o coeficiente de biodegradação e  $R$  é o fator de retardo. A Equação 2.1 assume que a degradação ocorre na fase aquosa e na fase sorvida. Se a degradação

ocorrer somente na fase aquosa, o termo “ $-\lambda C$ ” deve aparecer dentro dos colchetes (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 1998). A Figura 2.1 ilustra os efeitos dos mecanismos de transporte sobre a concentração dos contaminantes.

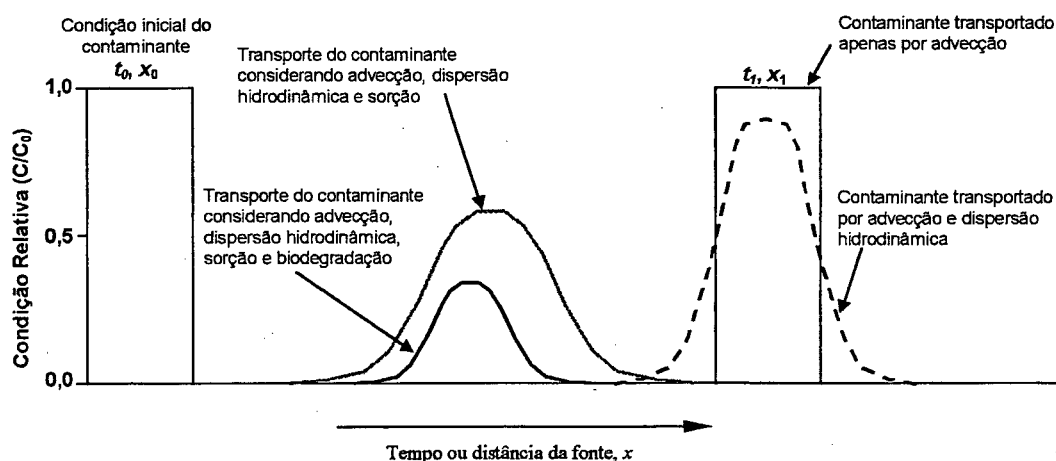


FIGURA 2.1 – Representação da influência dos processos de transporte (advecção e dispersão hidrodinâmica com sorção e biodegradação) sobre a concentração de um contaminante em um sistema de fluxo unidimensional.

### 2.1.1 Advecção

A advecção é o processo de transporte de um soluto com o fluxo da água subterrânea, na velocidade intersticial do meio poroso definida pela Equação 2.2. Este transporte depende de propriedades do aquífero tais como: porosidade efetiva ( $\eta_e$ ), gradiente hidráulico ( $dh/dL$ ) e da condutividade hidráulica ( $K$ ) (BEDIENT et al., 1994). A advecção é o processo mais importante na migração de contaminantes na subsuperfície (SCHNOOR, 1996)

$$v_x = \frac{K}{\eta_e} \cdot \frac{dh}{dL} \quad (2.2)$$

A componente unidimensional que representa o transporte advectivo é descrita por

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.3)$$

onde  $C$  concentração do contaminante,  $t$  é o tempo,  $v_x$  é a velocidade da água subterrânea,  $x$  é a distância ao longo do caminho de fluxo.

### 2.1.2 Dispersão Hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica, que inclui dispersão mecânica e difusão, é um processo importante na diluição dos contaminantes dissolvidos em água subterrânea. A dispersão hidrodinâmica é o processo pelo qual uma pluma de contaminante espalha-se em direções que são longitudinais e transversais à direção da migração da pluma (MACKAY et al., 1985).

#### 2.1.2.1 Dispersão Mecânica

A dispersão mecânica é a mistura devida às variações locais da velocidade. É um processo advectivo e não químico que é influenciado basicamente por três processos (FETER, 1994). O primeiro processo é a variação da velocidade do fluxo através dos poros de vários tamanhos (Figura 2.2-A). À medida que a água subterrânea passa através de um meio poroso, flui mais lentamente através de poros grandes do que através de poros pequenos. A segunda causa da dispersão hidrodinâmica é a tortuosidade ou o comprimento do caminho do fluxo (Figura 2.2-B). À medida que a água subterrânea flui através de um meio poroso, parte dela flui por rotas menos tortuosas (mais curtas), enquanto outra parte passa por rotas mais tortuosas (mais longas). Quanto mais longa for uma rota de fluxo, mais baixa será a velocidade linear média da água subterrânea e do contaminante dissolvido. O processo final da dispersão mecânica é a fricção variável dentro de um poro individual (Figura 2.2-C). A dispersão mecânica é o produto da dispersividade longitudinal ( $\alpha_x$ ) pela velocidade da água subterrânea ( $v_x$ ), como expresso pela Equação 2.4.

$$\text{Dispersão Mecânica} = \alpha_x \cdot v_x \quad (2.4)$$

#### 2.1.2.2 Difusão

O processo molecular de transporte de massa em que o soluto move-se de uma área de alta concentração para uma área de baixa concentração é chamado de difusão.

Este processo resulta do movimento molecular translacional, vibracional e rotacional do contaminante no meio líquido (SCHNOOR, 1996). A difusão molecular de um soluto na água subterrânea, é descrita pela Lei de Fick. A 1ª. Lei de Fick é aplicável para o fluxo difusivo de um contaminante em condições de estado estacionário e fluxo unidimensional dado por

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.5)$$

onde  $F$  é o fluxo de massa do soluto por unidade de área por unidade de tempo,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $C$  é a concentração de soluto e  $dC/dx$  é o gradiente de concentração do soluto. O sinal negativo da equação indica que o movimento é de uma alta concentração para uma baixa concentração. Os valores de  $D$  variam em função dos eletrólitos presentes na água. Para uma maior quantidade de cátions e ânions na água,  $D$  varia na faixa de  $1 \times 10^{-9}$  até  $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  (FETER, 1994). Para sistemas unidimensionais onde a concentração do contaminante varia com o tempo, a 2ª. Lei de Fick deve ser aplicada:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

onde  $\partial C/\partial t$  é a variação da concentração com o tempo.

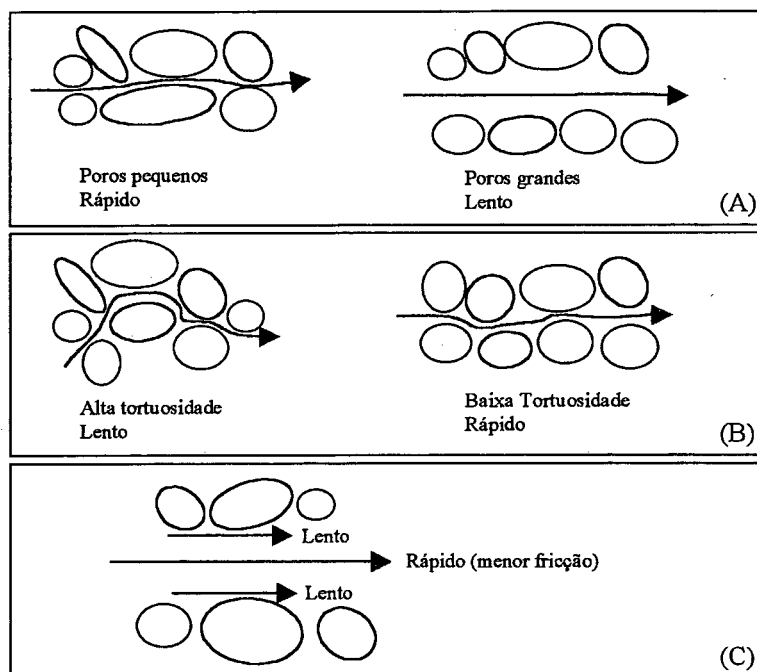


FIGURA 2.2 - Processos físicos que causam a dispersão mecânica  
 FONTE - WEIDEMEIER et al. (1995).

### 2.1.2.3 Equação da Dispersão Hidrodinâmica

Para um fluxo unidimensional a dispersão hidrodinâmica (dispersão mecânica + difusão molecular) é representada dada por

$$D_x = \alpha_x v_x + D^* \quad (2.7)$$

onde  $D_x$  é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal (direção  $x$ ),  $\alpha_x$  é a dispersividade longitudinal,  $v_x$  é a velocidade média da água subterrânea e  $D^*$  é a difusão molecular efetiva.  $D_x$  é associado com a escala dos experimentos ou distância percorrida de um contaminante, geralmente é assumido como uma constante em muitos modelos, o que pode introduzir erros grandes nas simulações.

Os coeficientes de dispersão hidrodinâmica são de difícil determinação, principalmente devido a heterogeneidade do solo. Os valores de dispersividade ( $\alpha$ ) podem variar de 2 a 3 ordens de magnitude para um dado valor de comprimento de pluma (GELHAR et al., 1992). O melhor método para obtenção de valores mais precisos de dispersão é através da injeção e monitoramento de um traçador conservativo como o brometo de potássio, cloreto de sódio ou o trítio através de poços multi-níveis

(SCHNOOR, 1996). Na maioria das vezes, a dispersividade é determinada através de fórmulas empíricas. NEWMAN (1990) fez um estudo da relação entre a dispersividade longitudinal e o comprimento da pluma ( $L_p$ ), determinando a Equação 2.8 para comprimentos de plumas menores que 3500 metros.

$$\alpha_x = 0,0175L_p^{1,46} \quad (2.8)$$

NEWELL (1996), também relaciona a dispersividade longitudinal com o comprimento da pluma (em pés), como mostra a Equação 2.9.

$$\alpha_x = 3,28 \cdot 0,83 \left[ \log_{10} \left( \frac{L_p}{3,28} \right) \right]^{2,414} \quad (2.9)$$

Outra equação comumente usada é a de PICKENS e GRISAK (1981) onde

$$\alpha_x = 0,1 \cdot L_p \quad (2.10)$$

Em modelos matemáticos tridimensionais a dispersividade é avaliada na direção longitudinal (ao longo da direção de fluxo da água subterrânea), transversalmente e verticalmente. A dispersividade transversal ( $\alpha_y$ ) e a vertical ( $\alpha_z$ ) são representadas pelas equações 2.11 e 2.12, respectivamente (NEWELL et al., 1996).

$$\alpha_y = 0,10 \cdot \alpha_x \quad (2.11)$$

$$\alpha_z \cong 1 \times 10^{-99} \text{ pés (muito pequeno)} \quad (2.12)$$

A ASTM (1995) propõe que as dispersividades longitudinal e transversal sejam calculadas pelas equações 2.13 e 2.14, respectivamente.

$$\alpha_y = 0,33 \cdot \alpha_x \quad (2.13)$$

$$\alpha_z \cong 0,05 \cdot \alpha_x \quad (2.14)$$

Embora os mecanismos microscópicos da difusão e da dispersão mecânica difiram completamente, o resultado macroscópico para os dois processos é similar, ou seja, uma distribuição normal (Figura. 2.3). Desta forma pode-se representar a dispersão dentro da estrutura de um modelo de difusão (DOMENICO e SCHWATZ, 1998).

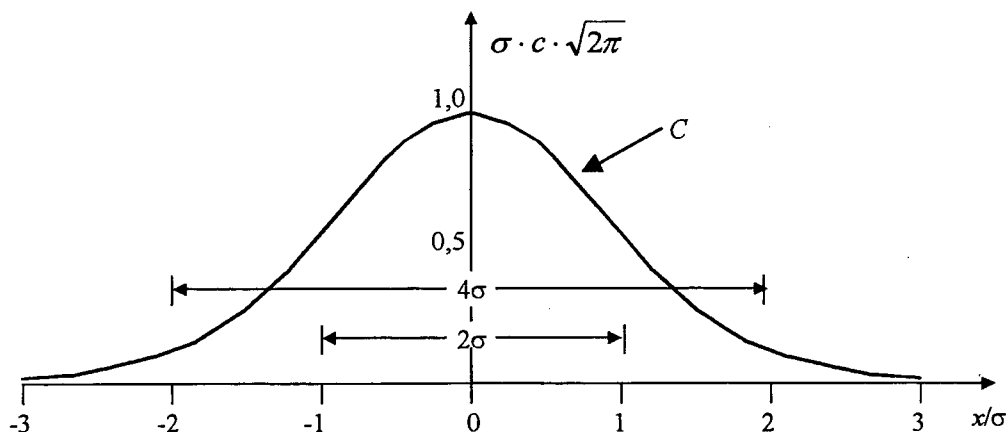


FIGURA 2.3 – Distribuição normal ou Gaussiana das concentrações dos contaminantes

$\sigma$  é o desvio padrão,  $C$  é a concentração relativa ( $C/C_0$ ),  $x$  é a distância da fonte. Para um desvio padrão ( $\sigma$ ) 68,3% da massa do contaminante está sob a curva normal. Em uma extensão de  $4\sigma$  (quando  $x/\sigma = 2$ ) 95,4% da massa de contaminante está sob a curva normal.

A concentração relativa de um traçador em um ponto varia com o tempo em um fluxo com velocidade constante. Posteriormente, a distribuição torna-se Gaussiana, onde a média define a posição devido ao transporte na velocidade da água subterrânea e a variância ( $\sigma^2$ ) descreve a variação sobre a média. Portanto, em um fluxo unidimensional a dispersão hidrodinâmica ( $D_x$ ) pode ser calculada por

$$D_x = \frac{\sigma^2 v}{2x} \quad (2.15)$$

onde  $v$  é a velocidade linear da água subterrânea e  $x$  é a distância da fonte.

### 2.1.3 Sorção e Retardo

O processo de transferência de fase no qual um soluto torna-se associado com a fase sólida de um determinado meio é conhecido como sorção. Por causa da sua estrutura molecular menos polar, os hidrocarbonetos geralmente apresentam sorção pelo processo de ligações hidrofóbicas; isto é, quando as superfícies da matriz do aquífero são menos polares do que a molécula da água, como na maioria dos casos, há uma forte tendência, por parte das moléculas do contaminante menos polar, em particionarem da água subterrânea e sorverem-se à matriz do aquífero (SCWARZENBACH et al., 1993). Vários



estudos de campo indicam que os compostos orgânicos hidrofóbicos são altamente sorvidos (MACKAY et al., 1985).

A sorção é determinada experimentalmente pela medida da distribuição do contaminante em amostras do material sólido do aquífero. A relação entre a concentração do composto químico sorvido ( $C_s$ ) e a concentração que permanece em solução ( $C_w$ ), quando esta encontra-se em equilíbrio em um sistema fixo de temperatura, é chamada de isoterma de sorção. O modelo mais freqüentemente utilizado para descrever a sorção de compostos orgânicos voláteis em solos é a isoterma de Freundlich, representada pela Equação 2.16 (CARMO et al., 2000).

$$C_s = k_d \cdot C_w^n \quad (2.16)$$

onde  $k_d$  é o coeficiente de distribuição e  $n$  é o expoente de Freundlich que indica o grau de desvio da linearidade da isoterma (FIG. 2.4). Se  $n = 1$ , a Equação 2.16 é conhecida como isoterma linear.

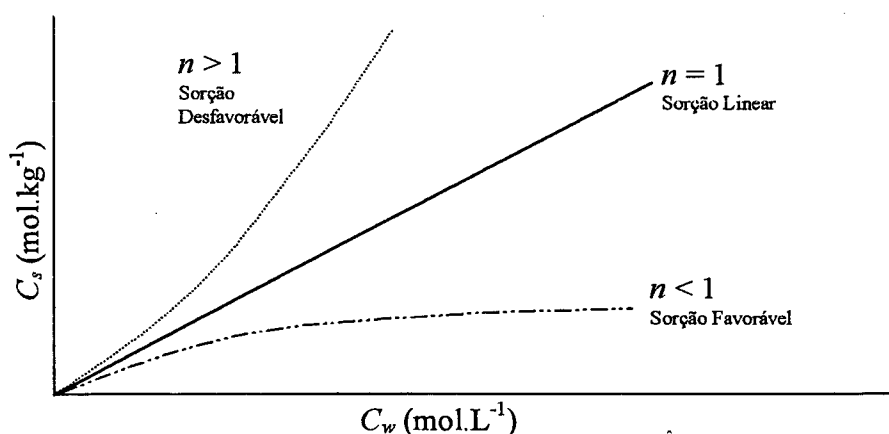


FIGURA 2.4 – Tipos de isotermas de sorção  
FONTE – Adaptado de SCWARZENBACH et al. (1993)

A isoterma linear indica os casos em que o potencial de sorção aumenta uniformemente com o aumento da concentração. Este modelo é adequado em casos de presença de uma concentração mais baixa de contaminante e para sólidos com baixo potencial de sorção (WEBER Jr et al., 1991).

A sorção de contaminantes dissolvidos à matriz do aquífero resulta no retardo do contaminante em relação à velocidade média do fluxo advectivo e na redução das

concentrações de BTEX em águas subterrâneas. A sorção pode também influenciar na volatilização e na biodegradação (LYMAN et al., 1992). O coeficiente de retardo para sorção linear é determinado a partir do coeficiente de distribuição, usando-se a relação (SCHNOOR, 1996):

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\eta_e} \quad (2.17)$$

onde  $R$  é o coeficiente de retardo,  $\rho_b$  é a densidade do aquífero,  $K_d$  é o coeficiente de distribuição ( $k_d = C_s/C_w^n$ ) e  $\eta_e$  é a porosidade efetiva. O coeficiente  $K_d$  também pode ser expresso pelo produto do coeficiente de sorção ( $K_{oc}$ ) pela fração de matéria orgânica ( $foc$ ).

Portanto, a velocidade de transporte do contaminante com retardo é dada por

$$v_c = \frac{v_x}{R} \quad (2.18)$$

O efeito do etanol na alteração do retardo no deslocamento dos hidrocarbonetos do petróleo não foi ainda avaliado experimentalmente. Portanto, não se sabe se as equações 2.17 e 2.18 são válidas em presença de etanol por causa do efeito de cossolvência (FERNANDES e CORSEUIL, 1996).

#### 2.1.4 Biodegradação

Vários estudos têm mostrado que o decaimento das concentrações de benzeno (e outros compostos BTEX) é principalmente devido a biodegradação (ALEXANDER, 1994; BORDEN et al., 1994; CHIANG et al., 1989 e RIFAI et al., 1995). O termo biodegradação é freqüentemente utilizado para descrever uma variedade de processos biológicos onde os microorganismos transformam os contaminantes orgânicos (hidrocarbonetos do petróleo) em produtos metabólicos inócuos ou menos tóxicos (RISER-ROBERTS, 1992). A biodegradação de compostos BTEX pode ser representada por reações de oxidação e redução através de microorganismos ou na presença de receptores de elétrons e nutrientes, transformando-os em dióxido de carbono e água (YOUNG e GERNIGLIA, 1995). Estas transformações dependem das características geoquímicas da água subterrânea, da população microbiana e das propriedades dos contaminantes (CORSEUIL e WEBER, 1994). Os compostos BTEX são biodegradáveis

em condições aeróbias e anaeróbias, dependendo da disponibilidade de receptores de elétrons (Tabela. 2.1) (CHAPELLE, 1993). Em resumo, para que a biodegradação ocorra são necessários seis requisitos básicos (BEDIENT et al., 1994):

- a) A presença de microorganismos capacitados a degradar.
- b) Fonte de energia.
- c) Fonte de carbono.
- d) Presença de receptores de elétrons ( $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_2$ ).
- e) Nutrientes (nitrogênio, fósforo, cálcio, etc.).
- f) Condições ambientais aceitáveis (temperatura, pH, salinidade, etc).

TABELA 2.1 – PROCESSOS ENVOLVIDOS NO METABOLISMO MICROBIANO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Processo	Receptor de Elétrons	Produtos Metabólicos
Respiração Aeróbia	$O_2$	$CO_2$ e $H_2O$
Desnitrificação	$NO_3^-$	$CO_2$ e $N_2$
Redução de Ferro	$Fe^{3+}$	$CO_2$ e $Fe^{2+}$
Redução de Sulfato	$SO_4^{2-}$	$CO_2$ e $H_2S$
Metanogênese	$CO_2$	$CO_2$ e $CH_4$

FONTE – BORDEN (1994) e WIEDEMEIER et al. (1995)

#### 2.1.4.1 Modelos de Biodegradação

Os modelos de destino e transporte de contaminantes (Equação 2.1) geralmente empregam três tipos de modelos clássicos de biodegradação: cinética de decaimento de primeira ordem, cinética de Monod e reação de biodegradação instantânea.

##### a) Modelo cinético com decaimento de primeira ordem

Para se descrever a cinética de biodegradação de compostos BTEX em aquíferos é usualmente empregada a concepção da cinética de primeira ordem (NIELSEN et al., 1996; RASHID et al., 1999; SUAREZ e RIFAI, 1999). A cinética de primeira ordem é assim representada por que geralmente não é o processo biológico que determina a velocidade da reação, mas sim a limitação de transporte de massa de contaminantes (ex.:

benzeno), de nutrientes (ex.: nitrogênio e fósforo) e receptores de elétrons (ex: oxigênio). Neste modelo, a velocidade de decaimento do soluto ( $dC/dt$ ) é proporcional a concentração do soluto ( $C$ ), sendo representado por:

$$\frac{dC}{dt} = -\lambda C \quad (2.19)$$

onde  $\lambda$  é o coeficiente de decaimento do soluto devido a biodegradação. O coeficiente de biodegradação pode ser obtido integrando a Equação 2.19, o que resulta em:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-\lambda t} \quad (2.20)$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial. Através do gráfico  $\ln(C)$  versus tempo  $t$  obtém-se uma reta, cujo coeficiente angular corresponde ao coeficiente de biodegradação ( $\lambda$ ) (CHAPRA, 1997).

A meia vida ( $t_{1/2}$ ) do contaminante, definida como o tempo necessário para reduzir a concentração inicial em 50%, pode ser obtida isolando-se  $t$  na Equação 2.20 e substituindo  $C$  por  $C_0/2$ , respectivamente (SCHNOOR, 1996):

$$t = \frac{\ln[C_0/C]}{\lambda} \quad (2.21)$$

e a expressão da meia vida para reação de primeira ordem é dada por:

$$t_{1/2} = \frac{\ln[2]}{\lambda} \quad (2.22)$$

O parâmetro  $\lambda$  apresentado nos modelos de biodegradação não é uma constante, mas um coeficiente que varia no tempo e no espaço devido à mudança na população microbiana como resultado das variações da química do aquífero. Isto explica a grande escala de valores de  $\lambda$  que tem sido observado para os compostos orgânicos como o benzeno em diferentes locais, variando em várias ordens de magnitude (ALVAREZ et al., 1991 e HOWARD, 1990). Portanto, deve-se evitar extrapolar dados da literatura, pode-se correr o risco de subestimar ou superestimar as taxas de biodegradação e o comportamento da pluma.

## b) Modelo cinético de Monod

Uma das expressões mais comuns para a simulação da biodegradação de contaminantes no ambiente é a função hiperbólica de saturação apresentada por Monod em 1942, também referenciada como a cinética de Monod ou Michaelis-Menten (RIFAI et al., 1998). A equação básica que relaciona o crescimento biológico e o consumo de substrato é dada por

$$\mu = \mu_{\max} \frac{C}{K_s + C} \quad (2.23)$$

onde  $\mu$  é a taxa de crescimento específica,  $\mu_{\max}$  é taxa de crescimento específico máxima e  $C$  é a concentração de substrato limitante do crescimento. O termo  $K_s$  (coeficiente de saturação) é o coeficiente que representa a concentração de substrato para a qual a taxa de crescimento de microorganismos é a metade da taxa de crescimento máxima.  $K_s$  é relacionado com a afinidade enzimática, com a biodisponibilidade, e com limitações de transporte de massa (MERCHUK e ANSEJO, 1995);

Na água subterrânea, a equação de crescimento de Monod é relacionada com a taxa de decaimento do composto orgânico (substrato). Isto é feito utilizando um coeficiente de produção máxima ( $Y$ ), onde  $Y$  é a razão entre a massa de microorganismos formados e a massa de substrato utilizado (RIFAI et al., 1998). Portanto a variação da concentração do contaminante ao longo do tempo ( $dC/dt$ ) é expresso por:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{\mu_{\max} XC}{Y(K_s + C)} = -\frac{k_m XC}{K_s + C} \quad (2.24)$$

onde  $X$  (concentração de biomassa ativa) pode não ser constante e depende das condições ambientais e da química do aquífero, incluindo a disponibilidade de substratos. A variável  $k_m$  é a taxa máxima específica de utilização de substrato ( $\mu_{\max} / Y$ ) que depende primeiramente da prevalência de receptores de elétrons e do tipo de microorganismo presente.

Quando a concentração do contaminante for muito maior que o coeficiente de saturação ( $C \gg K_s$ ), o termo  $K_s + C$  na Equação 2.23 é aproximadamente igual a  $C$ .

Para este caso dizemos que o decaimento do substrato foi de ordem zero e a velocidade de decaimento de concentração é dada por

$$\frac{dC}{dt} = k_m X \quad (2.25)$$

Comparando as equações 2.19 e 2.25 obtemos um coeficiente de biodegradação ( $\lambda$ ) correspondente ao decaimento de substrato de ordem zero:

$$\lambda = k_m X \quad (2.26)$$

Quando a concentração de contaminante é relativamente baixa ( $C \ll K_s$ ),  $C$  é ignorado no denominador da Equação 2.24 que se reduz a uma equação linear, representando um decaimento de substrato de primeira ordem:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{k_m X C}{K_s + C} = -\left(\frac{k_m X}{K_s}\right) C \quad (2.27)$$

A comparação entre as equações 2.19 e 2.27 revela que:

$$\lambda = \frac{k_m X}{K_s} \quad (2.28)$$

CORSEUIL, 1992 mostra alguns exemplos do comportamento do substrato em diferentes condições utilizando o modelo cinético de Monod (FIG. 2.5).

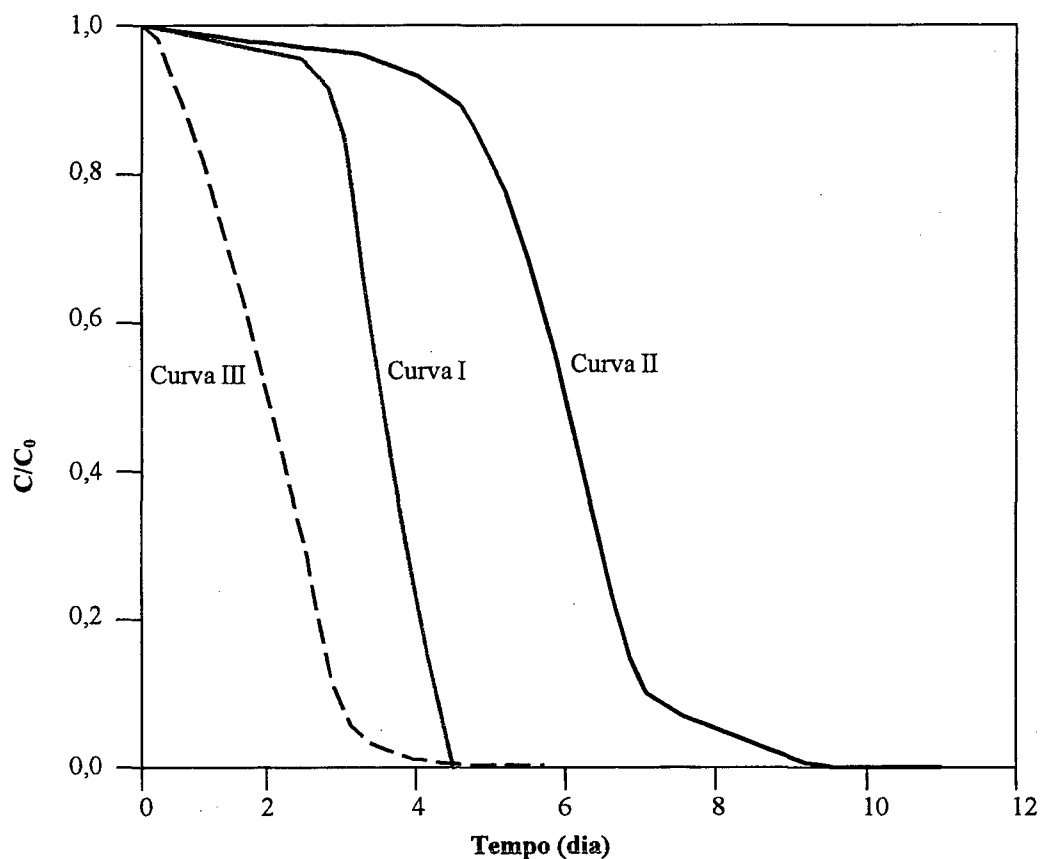


FIGURA 2.5 – Simulação da cinética de Monod com crescimento  
 FONTE – CORSEUIL, 1992.

A curva I foi simulada assumindo que o número de células inicial era pequeno ( $5 \times 10^3$  células  $\cdot$  mL $^{-1}$ ) e o desaparecimento do substrato foi de ordem zero ( $C \gg K_s$ ). Na curva II o número de células inicial foi o mesmo da curva I mas a cinética de decaimento foi de primeira ordem. A curva III é similar a curva II mas o número inicial de células foi maior em duas ordens de magnitude ( $5 \times 10^5$  células  $\cdot$  mL $^{-1}$ ). A mudança na forma das curvas é devido ao número de células inicial e as diferentes cinéticas microbianas. A curva I é controlada somente pelo crescimento logarítmico de microorganismos. Devido a cinética de ordem zero o ponto de inflexão é próximo de zero. A forma da curva II é característica de um efeito combinado da cinética de primeira ordem para o substrato e o crescimento logarítmico microbiano. A curva III possui forma similar a curva II mas sem a “fase lag” devido ao alto número de microorganismos adaptados presentes.

### c) Modelo cinético de biodegradação instantânea

A expressão de reação instantânea, inicialmente proposta por BORDEN e BEDIANT (1986), assume que a cinética de degradação microbiológica é muito rápida em comparação com o transporte de oxigênio. De um ponto de vista prático, o modelo de reação instantânea assume que a taxa de utilização do contaminante (BTEX) e a taxa de utilização de oxigênio pelos microorganismos são muito altas, portanto, o tempo necessário para a mineralização do contaminante é muito pequeno, quase instantâneo. Usando o oxigênio como um receptor de elétrons, por exemplo, a biodegradação é calculada por

$$\Delta C_R = -\frac{O}{F} \quad (2.30)$$

onde  $\Delta C_R$  é a variação na concentração devido a biodegradação,  $O$  é a concentração de receptor de elétrons (ex.: oxigênio) e  $F$  é o fator de utilização. O fator de utilização, obtido estequiometricamente, representa a razão de oxigênio, sulfato e/ou nitrato consumido por massa de BTEX dissolvido biodegradado (Tabela. 2.2). No caso das reações metanogênese e redução de ferro, o fator de utilização representa a razão de ferro ferroso e metano produzidos por massa de BTEX dissolvido.

TABELA 2.2 – FATORES DE UTILIZAÇÃO BASEADOS NA DEGRADAÇÃO DE BTEX

Receptor de elétrons	Sub-produto	Fator de utilização (g.mol <sup>-1</sup> / g.mol <sup>-1</sup> )
Oxigênio	CO <sub>2</sub>	3,14
Nitrato	N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	4,90
Ferro férrico	Ferro ferroso, CO <sub>2</sub>	21,80
Sulfato	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub>	4,70
Dióxido de carbono	Metano	0,78

FONTE – WIEDEMEIER et al. (1995).



## **2.2 Métodos de Cálculo dos Coeficientes de Biodegradação de primeira ordem**

Os diferentes métodos utilizados para determinação dos coeficientes de biodegradação de primeira ordem ( $\lambda$ ) estão apresentados no capítulo subsequente onde é descrito e discutido todo o procedimento de cálculo empregado neste trabalho.

## **CAPÍTULO III**

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Para se avaliar as diferentes metodologias utilizadas na determinação das taxas de biodegradação em ambientes subsuperficiais foi utilizado o trabalho que a Universidade Federal de Santa Catarina realiza em parceria com o Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobrás (CENPES) sobre a liberação controlada de gasolina em aquíferos arenosos.

#### **3.1 Área de Estudo**

O local de estudo é conhecido como Campus Experimental Ressacada, propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Localiza-se na região da Tapera, próximo ao Aeroporto Hercílio Luz em Florianópolis. Possui uma área total de 12 m x 30 m em região plana com cotas que variam suavemente entre -0,10 e 0,50 metros em relação ao nível do mar. A

A área experimental possui 45 poços para o monitoramento do deslocamento da pluma de gasolina e do traçador (Figura 3.1). Cada poço possui de 4 a 5 pontos de monitoramento, nas profundidades de 1; 2; 2,5; 3,5 e 4,5 m em relação ao nível do terreno.

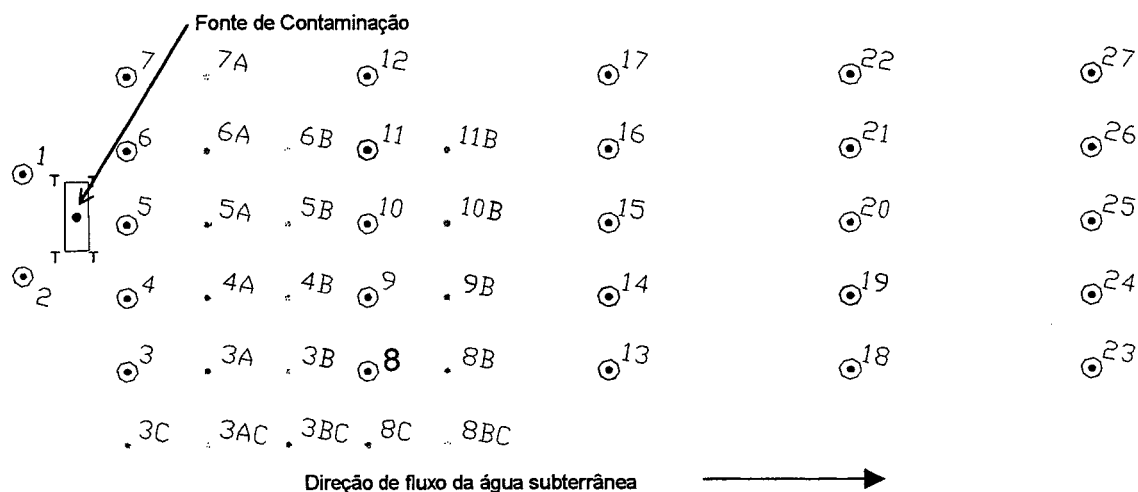


FIGURA 3.1 – Poços para o monitoramento da pluma de brometo de potássio, BTEX e etanol.

### 3.1.1 Características Hidrogeológicas e Geoquímicas

Diversos ensaios de campo e de laboratório foram realizados para caracterização dos solos e determinação da permeabilidade do terreno da área experimental. Através de sondagens à percussão e análises granulométricas, o solo foi caracterizado como areia fina cinza de granulometria uniforme. Os ensaios realizados pelo laboratório de solos da UFSC indicaram uma porosidade de 20%. Para a avaliação da condutividade hidráulica, a empresa Geodésia, Estudos, Projetos e Assessoria Ltda. realizou o ensaio de carga a nível variável em três pontos da área de estudo, o que indicou uma condutividade hidráulica média de  $6,6 \times 10^{-5}$  cm/s. SCHNEIDER (1999), através do monitoramento de três piezômetros locados ao redor da área experimental, no período de junho de 1998 a outubro de 1999, determinou a variação nas direções do fluxo da água subterrânea, como mostra a Figura. 3.2. Estas variações são provocadas pelas flutuações do nível piezométrico que alteram o gradiente hidráulico. O gradiente hidráulico médio é de 1,8 % e a velocidade de fluxo, como calculado no item 4.2, é de 2,8 m/ano.

As concentrações de oxigênio (receptor de elétrons nas reações de oxidação e redução) encontram-se na faixa de 0 a 7 mg/L. As áreas de mais baixas concentrações indicam a ocorrência de processos aeróbios de degradação. Os valores de pH variam de 4,5 a 6,5, o que revela que a água subterrânea do local é levemente ácida. A temperatura média da água subterrânea durante o período de amostragem foi de 22°C. As

concentrações de nitrato, sulfato, fosfato, metano e ferro ferroso na água subterrânea são muito baixas, variando de 0,13 a 0,62 mg/L  $\text{NO}_3\text{-N}$ , 0,3 a 4,3 mg/L, 0,12 to 0,9 mg/L  $\text{PO}_4\text{-P}$ , < 0,01 mg/L, e 0,0 a 4,4 mg/L, respectivamente. Estas concentrações diminuíam a medida que os microorganismos utilizavam estes receptores de elétrons no processo de biodegradação. Entretanto, a recarga do aquífero resultava na renovação e, portanto, no aumento das concentrações destes compostos. O potencial de oxidação-redução variou na faixa de 240 a -120 mV, em função dos processos aeróbios e anaeróbios. A alcalinidade total variou de 0,0 a 147,6 mg/L (CORSEUIL, 2000).

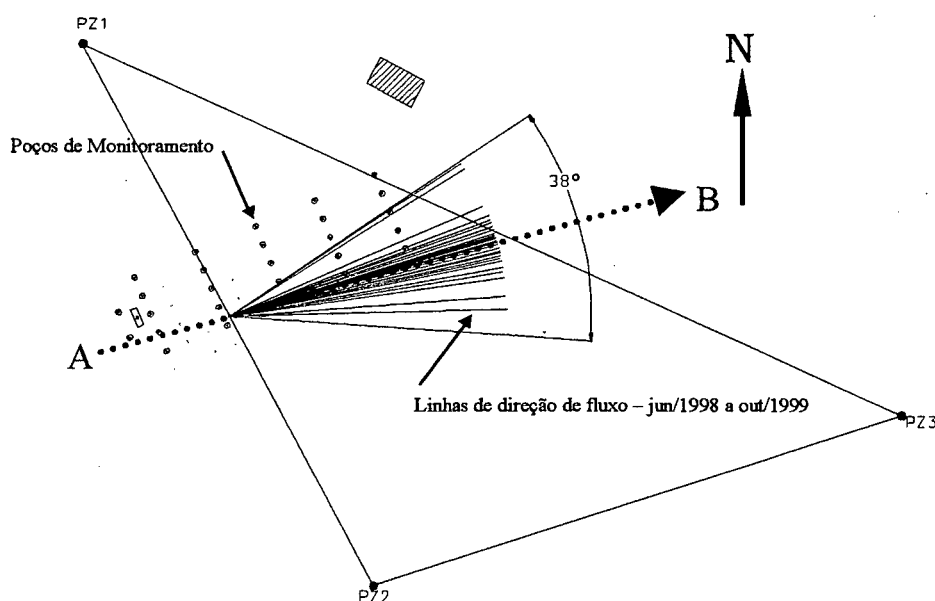


FIGURA 3.2 – Variações na direção do fluxo da água subterrânea no período de jun/1998 a out/1999.

FONTE – SCHNEIDER, 1999.

### 3.2 Fonte de Contaminação

A contaminação da área experimental foi realizada em 1º. de dezembro de 1998, com 100 litros de gasolina comercial, contendo 24% de etanol. Antes do derramamento da gasolina, foi adicionada ao ambiente subterrâneo a massa de 1 kg de brometo de potássio (KBr) em solução. O brometo de potássio serve como indicador de fluxo da água subterrânea (traçador). A adição dos contaminantes foi realizada em uma posição 35 cm abaixo do nível freático.

### 3.3 Amostragem

Para o acompanhamento do deslocamento da pluma de contaminação de gasolina e da pluma do traçador (KBr) foi realizada a amostragem em 45 poços de monitoramento, nos níveis de profundidade 1; 2; 2,5; 3,5; e 4,5 m. As amostras foram coletadas através de bombeamento e armazenadas em frascos de vidro com preservante (dois frascos de 40 mL para a determinação de BTEX e etanol, e um frasco para a determinação de parâmetros físico-químicos). Imediatamente após a coleta as amostras eram armazenadas sob refrigeração.

A determinação das concentrações dos compostos BTEX e do etanol na água subterrânea foi realizada através de cromatografia gasosa em um cromatógrafo modelo 5890 da HP com detector de ionização de chama (FID), equipado com Headspace Autosampler da HP (modelo 7694) e computador Pentium II. A metodologia empregada seguiu as normas da Environmental Protection Agency (USA) EPA/8015<sup>A</sup> – Aromatic Volatile Organics by Gas Chromatography (EPA, 1996). A análise do brometo de potássio foi feita através de cromatografia líquida, com o equipamento Dionex modelo 120, equipado com detector de condutividade iônica, conectado a um computador Pentium. O método utilizado nas análises foi o 4110 B – *Ion chromatography with chemical suppression of eluent conductivity* – do Standard Methods (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1992). Ao todo foram realizadas oito campanhas de coletas nos meses de dezembro de 1998, janeiro, março, maio, agosto e novembro de 1999, e por último em abril e novembro de 2000.

Amostras de solo também foram recolhidas para a determinação da fração de matéria orgânica e avaliação da capacidade de sorção dos contaminantes orgânicos voláteis (BTEX) dissolvidos na matriz do aquífero. A Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC) analisou as amostras compostas de três locais da área experimental. O resultado foi uma fração de carbono orgânico de 0,06%.

### 3.4 Métodos de Campo para a Determinação dos Coeficientes de Decaimento de primeira ordem

Neste estudo foram utilizados quatro métodos para a determinação dos coeficientes de decaimento da concentração dos hidrocarbonetos monoaromáticos do petróleo (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) dissolvidos na água subterrânea. A metodologia inclui a correção das concentrações de BTEX na presença de um hidrocarboneto recalcitrante que estava presente no início da contaminação (correção com trimetilbenzeno), a técnica de Buscheck e Alcantar, a técnica do fluxo de massa e o uso do modelo matemático *Bioscreen*, como é mostrado a seguir.

#### 3.4.1 Correção com o Trimetilbenzeno

Este método consiste na correção das concentrações dos compostos BTEX dissolvidos ao longo da linha central da pluma, tentando distinguir a biodegradação de outros processos que fazem diminuir a concentração do contaminante, como a dispersão, diluição, volatilização e sorção (WIEDEMEIER et al., 1996). O traçador deve reunir três requisitos básicos: deve ser originário da mesma fonte que os outros contaminantes, deve ser relativamente recalcitrante em relação aos contaminantes de interesse e por último, as diferenças entre o coeficiente de partição dos contaminantes e do traçador devem ser avaliadas se necessário (SORENSEN et al., 2000). Portanto, o traçador empregado nesta técnica foi o 1,3,5-TMB por ser o isômero mais recalcitrante do trimetilbenzeno, além de sofrer as mesmas influências dos fenômenos de transporte na água subterrânea que os BTEX. Entretanto, o uso do trimetilbenzeno deve ser avaliado caso a caso, pois este composto pode ser degradado em condições aeróbias.

Para a determinação do coeficiente de biodegradação ( $\lambda$ ), inicialmente foram medidas as concentrações de BTEX e as concentrações de 1,3,5-TMB na linha central da pluma de gasolina. As concentrações corrigidas de BTEX foram calculadas por:

$$C_{B,corr} = C_B \left( \frac{TMB_A}{TMB_B} \right) \quad (3.1)$$

onde  $C_{B,corr}$  é a concentração corrigida de BTEX em um ponto  $B$ ,  $C_B$  é a concentração de BTEX medida no ponto  $B$ ,  $TMB_A$  é a concentração de trimetilbenzeno medida no campo

no ponto  $A$  e  $TMB_B$  é a concentração de trimetilbenzeno medida no campo no ponto  $B$ . O ponto  $B$  representa sempre um ponto amostral à jusante do ponto amostral  $A$  no trecho onde foi efetuada a correção. Neste caso, foram determinados valores de concentrações em 5 posições ao longo da linha principal à jusante da fonte de contaminação (Figura 3.3).

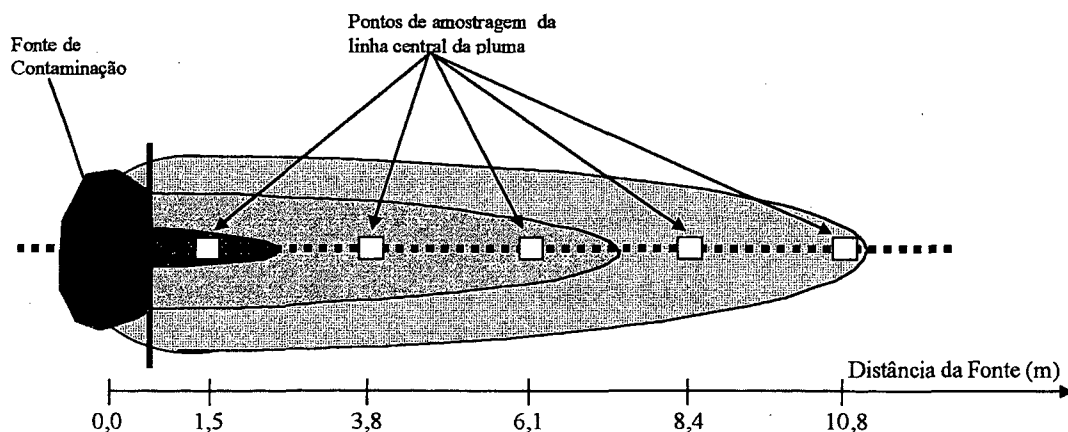


FIGURA 3.3 – Pontos representativos das concentrações de BTEX na linha central da pluma.

Usando a Equação 3.1 e assumindo cinética de biodegradação de primeira ordem, a relação entre o coeficiente de biodegradação de primeira ordem ( $\lambda$ ) e a concentração do contaminante corrigida em dois pontos diferentes foi determinada por:

$$C_{B,corr} = C_{A,corr} e^{-\lambda t} \quad (3.2)$$

onde  $C_{B,corr}$  é a concentração do contaminante corrigida no em um ponto a jusante do ponto  $A$ ,  $C_{A,corr}$  é a concentração do contaminante corrigida no em um ponto a montante do ponto  $B$  e  $t$  é o tempo de deslocamento do contaminante entre os dois pontos. Rearranjando a Equação 3.2,  $\lambda$  é expresso por

$$\lambda = - [\ln(C_{B,corr} / C_{A,corr})] / t \quad (3.3)$$

O tempo de percurso do contaminante ( $t$ ) foi determinado dividindo-se o espaço percorrido ( $x$ ) pela velocidade de deslocamento do contaminante ( $v_c$ ), como mostra a Equação 3.4.

$$t = \frac{x}{v_c} \quad (3.4)$$

Com as concentrações de BTEX corrigidas foi construído um gráfico do logaritmo natural das concentrações corrigidas versus o tempo de percurso do contaminante, com e sem retardo. O coeficiente angular da linha de tendência obtida por regressão linear neste gráfico é igual ao coeficiente de decaimento de primeira ordem devido a biodegradação ( $\lambda$ ).

### 3.4.2 Método de Buscheck e Alcantar

O segundo método utilizado para estimar a degradação dos contaminantes dissolvidos na água subterrânea foi o método de BUSCHECK e ALCANTAR (1995). Este método é baseado na solução analítica do modelo unidimensional de transporte do contaminante em estado estacionário, que considera a dispersão longitudinal, a sorção e a cinética de biodegradação de primeira ordem, sendo representado por:

$$C(x) = C_0 \cdot \exp \left\{ \left( \frac{x}{2\alpha_x} \right) \left[ 1 - \left( 1 + \frac{4\lambda\alpha_x}{v_c} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (3.5)$$

onde  $C$  é a concentração do contaminante que varia com a distância da fonte  $x$ ,  $C_0$  é a concentração inicial do contaminante,  $\alpha_x$  é a dispersividade longitudinal,  $v_c$  é a velocidade do contaminante e  $\lambda$  é o coeficiente de decaimento devido a biodegradação. Para a obtenção de  $\lambda$  foi assumindo que a concentração dos contaminantes tende a diminuir exponencialmente ao longo da linha central da pluma com o aumento da distância da fonte (Equação 3.6).

$$C(x) = C_0 \cdot \exp \left( \frac{-k \cdot x}{v_x} \right) \quad (3.6)$$

Onde  $k$  é o coeficiente de decaimento, o qual incorpora a biodegradação, a diluição e a sorção,  $v_x$  é a velocidade da água subterrânea e  $x/v_x$  é o tempo que a água subterrânea leva para percorrer a distância  $x$ . Combinando as equações 3.5 e 3.6 obtemos:

$$\lambda = \left( \frac{v_c}{4\alpha_x} \right) \left\{ \left[ 1 + 2\alpha_x \left( \frac{k}{v_x} \right) \right]^2 - 1 \right\} \quad (3.7)$$

onde  $k/v_x$  é igual a inclinação negativa da reta obtida através do gráfico semilogarítmico da concentração dos contaminantes na linha central versus a distância ao longo do



caminho de fluxo. Deve-se observar que se a biodegradação fosse assumida para ocorrer somente na fase líquida, o termo  $v_c$  na Equação 3.7 deveria ser substituído pela velocidade de infiltração  $v_x$  (ASTM, 1998).

Para a determinação da taxa de biodegradação, inicialmente, plotou-se os valores da concentração de cada contaminante ao longo da linha central da pluma versus a distância da fonte. O próximo passo foi calcular o coeficiente angular da linha de tendência obtida por regressão linear (que corresponde ao termo  $k/v_x$ ). Os valores de  $\lambda$  foram determinados substituindo  $k/v_x$ , a velocidade do contaminante de interesse e a dispersividade longitudinal na Equação 3.7.

### 3.4.3 Método do Fluxo de Massa

O método do fluxo de massa supera as limitações associadas com os modelos de Buscheck e Alcantar e a correção com o trimetilbenzeno, que só usam dados de concentração da linha central da pluma na determinação dos coeficientes de decaimento. Com este método é possível eliminar os efeitos da dispersão vertical e transversal, além disso, não há a necessidade de uso de um padrão interno como o 1,3,5-TMB (BORDEN et al., 1997). O fluxo de massa total dos compostos BTEX, etanol e do KBr através de cada seção transversal da pluma (Figura. 3.4), foi definido pela seguinte equação:

$$F_i = 1000 \cdot C_i \cdot A_i \cdot v_c \quad (3.8)$$

onde  $F_i$  é o fluxo de massa na seção transversal  $i$  ( $\mu\text{g} \cdot \text{dia}^{-1}$ ),  $C_i$  é a concentração do contaminante ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) que atravessa a seção transversal  $i$ ,  $A_i$  é a área de concentração efetiva ( $\text{m}^2$ ) na seção  $i$  e  $v_c$  é a velocidade de migração do contaminante. Sendo que os dados de concentração dos contaminantes são referentes à última amostragem de dados realizada em novembro de 2000.

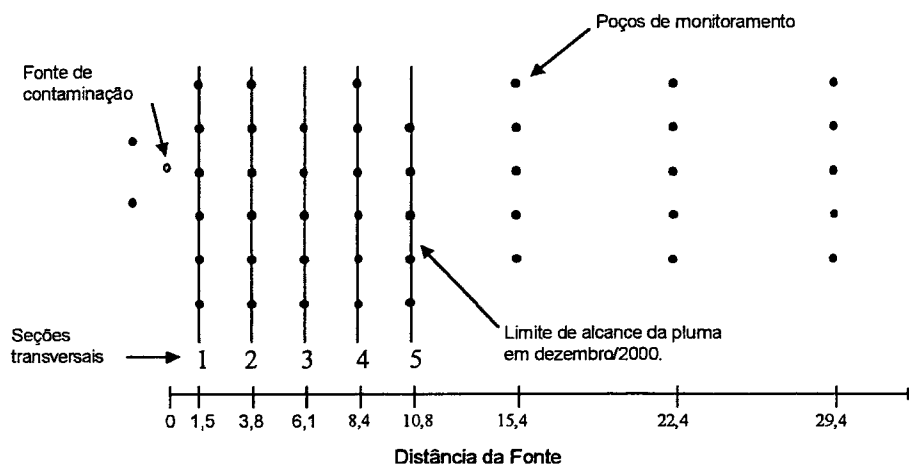


FIGURA 3.4 – Localização das seções transversais onde foram calculados os fluxos de massas dos contaminantes.

A distribuição de massa sobre uma área da seção transversal é determinada por um método usualmente empregado em estudos hidrológicos, conhecido como técnica do Polígono de Thiessen (KAO e WANG, 2000). Baseado nesta técnica, foi determinada a área de influência de cada ponto de monitoramento nas seções transversais 1, 2, 3, 4 e 5, como representado na Figura 3.5. A quantidade de poços define o número de polígonos da seção transversal, já que as profundidades amostradas são sempre as mesmas (1; 2; 2,5; 3,5; e 4,5 m em relação ao nível do terreno). O fluxo de massa total em cada uma das seções transversais da área experimental foi obtido pela soma do fluxo de massa em cada polígono (área de influência) da seção correspondente.

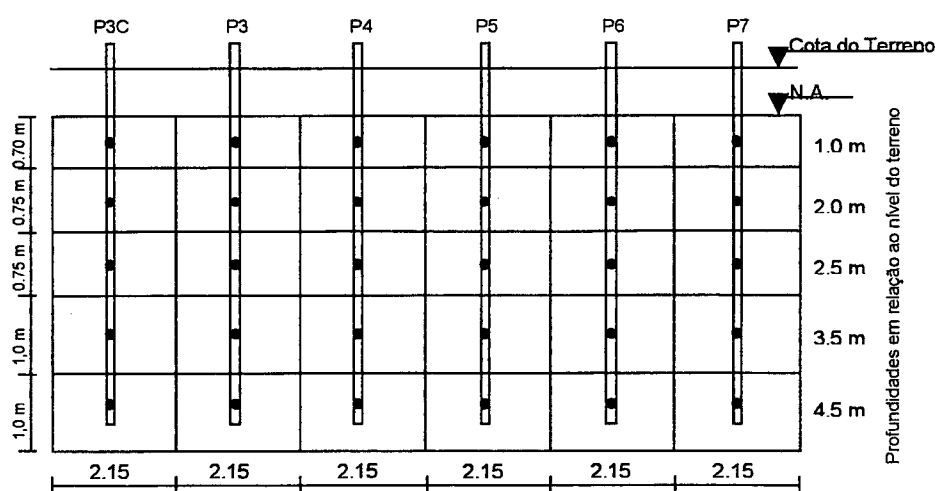


FIGURA 3.5 – Esquema do posicionamento dos pontos de amostragem e suas respectivas áreas de influência para a seção transversal 1.

O modelo de decaimento de primeira ordem aplicado ao fluxo de massa resulta na Equação 3.9 que descreve o decaimento da concentração dos contaminantes ao longo do comprimento da pluma.

$$F_x = F_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot x) \quad (3.9)$$

Onde  $F_x$  é o fluxo de massa total ( $\mu\text{g} \cdot \text{dia}^{-1}$ ) para uma seção transversal a uma distância  $x$ ,  $F_0$  é o fluxo de massa total ( $\mu\text{g} \cdot \text{dia}^{-1}$ ) na região próxima à fonte,  $\lambda$  é o coeficiente de decaimento de primeira ordem ( $\text{dia}^{-1}$ ) e  $x$  é a distância da fonte (m). Para a determinação dos valores de  $\lambda$  do BTEX e do etanol foram plotados os fluxos de massa de cada contaminante versus a distância da fonte, concernente a última coleta de dados. O próximo passo foi determinar o coeficiente angular da linha de tendência obtida por regressão linear. Este coeficiente multiplicado pela velocidade do contaminante resulta no coeficiente de decaimento dos contaminantes ( $\lambda$ ).

#### 3.4.4 Modelo Matemático Bioscreen

O Sistema de Suporte de Atenuação Natural - modelo *Bioscreen* - simula o comportamento de plumas de hidrocarbonetos do petróleo baseando-se na solução analítica da equação de transporte de Domenico (Equação 2.1). O software, construído sob a forma de planilha e macros do programa Microsoft Excel, foi desenvolvido pela Divisão de Transferência Tecnológica do “Air Force Center for Environmental Excellence – AFCEE” - Texas, nos Estados Unidos. Este modelo considera uma fonte de contaminação plana, vertical, que se infiltra totalmente no escoamento subterrâneo, como modo de simular a liberação de compostos orgânicos na água subterrânea em movimento. A taxa de decaimento de primeira ordem para as concentrações dos contaminantes é simulada considerando os mecanismos destrutivos e não destrutivos de atenuação natural. Os mecanismos destrutivos envolvem a redução da massa dos contaminantes, que dentre eles, o mais importante é a biodegradação. Os mecanismos não destrutivos, como a advecção, a dispersão tridimensional e a sorção, resultam na redução da concentração dos contaminantes mas não na redução de massa.

Os três modelos de decaimento de soluto empregados no modelo Bioscreen são: o transporte de soluto sem biodegradação, transporte de soluto com biodegradação modelado como processo de decaimento de primeira ordem e transporte de soluto com biodegradação modelado como reação de biodegradação instantânea.

A determinação do coeficiente de biodegradação dos contaminantes orgânicos (BTEX e etanol) dissolvidos na água subterrânea foi realizada através do modelo Bioscreen Versão 1.4 em português, adaptado pela Universidade Federal de Santa Catarina. Para cada simulação, foi necessária a entrada dos seguintes dados: hidrogeologia do aquífero, extensão da pluma para o cálculo da dispersividade, adsorção, coeficiente de biodegradação, dimensões da área modelada, tempo de simulação, dimensões da fonte, massa dos contaminantes na fonte e dados de campo para comparação. As massas solúveis de BTEX e etanol na região da fonte foram calculadas com base na composição da gasolina pura, considerando a presença de 24% de etanol. A multiplicação da densidade do contaminante pelo seu volume na gasolina resultou na massa de contaminante adicionada à fonte. Foram consideradas como concentrações na fonte de contaminação as concentrações máximas obtidas nas análises realizadas com amostras coletadas desde a contaminação (dezembro de 1998) até o período da última amostragem (novembro de 2000).

Antes das simulações serem efetuadas, foi necessário realizar a calibração do modelo para os seguintes parâmetros: velocidade do escoamento intersticial, dispersão tridimensional e fator de retardo. A calibração para o fluxo advectivo e dispersivo foi concluída quando a curva de concentração calculada pelo modelo foi ajustada com os dados de campo da concentração do traçador KBr. O ajuste foi feito variando-se os dados da condutividade hidráulica e de comprimento da pluma. Os fatores de retardo foram ajustados somente para os compostos BTEX em função das concentrações de campo, variando a fração de matéria orgânica no solo do aquífero. O etanol e o KBr não sofrem retardo.

Concluída a calibração do modelo, foi simulada a biodegradação dos compostos BTEX e etanol, no período correspondente ao dia da contaminação até a última coleta de dados de campo. O coeficiente de biodegradação foi obtido variando-se o parâmetro

meia-vida do soluto até que a curva de decaimento gerada pelo modelo ficou ajustada aos dados de campo.

### 3.5 Avaliação do Comportamento da Pluma de Contaminantes Dissolvidos

Baseando-se nos dados amostrais da concentração dos contaminantes e nas características hidrogeológicas da área experimental, o comportamento da pluma de BTEX e etanol foi avaliado em relação a sua tendência de migração. Seguindo as orientações estabelecidas pelo Interim Guidance on Natural Attenuation for Petroleum Releases (WISCOSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES, 1999), foram usados os métodos estatístico e gráfico para interpretar se a pluma estava avançando, retraindo ou em estado estacionário.

#### 3.5.1 Método Estatístico

O método de Mann-Kendall é um teste estatístico não paramétrico usualmente empregado para determinação do comportamento de plumas de hidrocarbonetos do petróleo. Esta técnica consiste na comparação dos dados de concentração ou massa de cada um dos eventos amostrais em duas regiões da pluma: uma mais próxima à fonte e outra na extremidade oposta. O método pode ser mais bem compreendido através do exemplo apresentado na Figura 3.6, onde foram analisados cinco eventos amostrais de concentração de um contaminante em uma determinada região da pluma. Neste exemplo foi realizada a comparação sequencial do evento 1 com o evento 2 até o último evento. Em seguida, foi comparado o evento 2 com o evento 3 até o último evento, e assim sucessivamente para os demais eventos. Cada linha (abaixo da linha da concentração dos contaminantes) foi ocupada com valores 1, 0 ou -1 em função da seguinte comparação:

se a concentração do evento  $x_i >$  evento 1  $\Rightarrow$  valor de entrada = +1;

se a concentração do evento  $x_i =$  evento 1  $\Rightarrow$  valor de entrada = 0;

se a concentração do evento  $x_i <$  evento 1  $\Rightarrow$  valor de entrada = -1;

onde  $x_i$  é valor do evento amostral comparado. A soma do resultado de cada comparação foi colocada na ultima coluna da tabela. O valor estatístico Mann-Kendall (S) é o resultado do somatório desta última coluna.

### Método Estatístico Mann-Kendall

	Evento Amostral 1	Evento Amostral 2	Evento Amostral 3	Evento Amostral 4	Evento Amostral 5	
Concentração do contaminante	100	50	85	75	50	Soma das colunas
Comparação com o evento 1	→	-1	-1	-1	-1	-4
Comparação com o evento 2		→	+1	+1	0	+2
Comparação com o evento 3			→	-1	-1	-2
Comparação com o evento 4				→	-1	-1
Valor estatístico Mann-Kendall ( $S$ ) =						-5

FIGURA 3.6 – Análise do comportamento da pluma pelo método estatístico Mann-Kendall  
 FONTE – WISCOSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES (1999).

O comportamento da pluma foi examinado em função da variação do valor estatístico Mann-Kendall ( $S$ ). Para valores de  $S$  maiores que zero o modelo mostra uma tendência de aumento de concentração na região analisada (que pode ser um poço ou um conjunto de poços), e portanto, uma tendência de crescimento da pluma. Valores negativos de  $S$  podem ser interpretados como uma tendência de encolhimento da pluma. Se  $S$  for nulo é considerado que não existem hipóteses de tendência, e neste caso, deve ser analisado o coeficiente de variação. Se o coeficiente de variação (razão entre o desvio padrão e a média aritmética dos fluxos de massa de cada evento) for menor ou igual a um, a pluma apresenta comportamento estacionário.

A análise de comportamento da pluma de BTEX e etanol foi realizada através de uma planilha eletrônica Excel com a rotina de Mann-Kendall, desenvolvida pelo Wisconsin-DNR Remediation and Redevelopment Program (WISCOSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES, 1999). Os dados de entrada foram organizados em um conjunto de oito eventos amostrais (que corresponde ao número de coletas realizadas), na ordem na qual os dados foram coletados. Foram analisados os fluxos de massa da pluma de contaminação na linha de poços mais próxima a fonte (seção transversal 1) e na linha mais próxima à extremidade oposta da pluma (seção transversal 5), como mostra a Figura 3.4. Os dados da concentração dos contaminantes utilizados no cálculo do fluxo de massa são apresentados em anexo.

### 3.5.2 Método Gráfico

Neste método, a tendência de migração da pluma é avaliada construindo-se um gráfico semilogarítmico da concentração dos contaminantes versus o tempo. A recomendação é que se faça esta avaliação em cada ponto de amostragem da linha central da pluma, desde a região mais próxima a fonte até a sua extremidade. Entretanto, na busca de uma maior precisão para a técnica, e dado o grande número de poços de monitoramento presentes na área experimental, optou-se em construir os gráficos com os dados de fluxo de massa. Foram utilizados os dados da primeira linha de poços mais próxima a fonte até a quinta linha na extremidade da pluma. No eixo das ordenadas foi plotado o fluxo de massa do benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos totais (*orto*, *meta* e *para*-xilenos), etanol e do traçador KBr. No eixo das abscissas foi plotado o período no qual foi realizada a amostragem. O comportamento da pluma de cada contaminante foi examinado através da inserção de uma linha de tendência obtida por regressão linear. Para os casos em que a linha de tendência apresentou uma inclinação (coeficiente angular) positiva a pluma teve uma propensão ao aumento de tamanho. Para inclinações nulas a pluma tendeu a ser estável. As inclinações negativas revelaram que a pluma está retraindo.

Na tentativa de visualizar a influência da diluição dos compostos da pluma foram plotadas em um eixo secundário as variações da cota piezométrica da água subterrânea para cada amostragem.

Outra forma utilizada para a observação do deslocamento de massa dos contaminantes foi através da construção de um gráfico semilogarítmico do fluxo de massa em função da distância da fonte. A análise de tendência de migração da pluma para cada contaminante foi definida em relação à evolução temporal do fluxo de massa nas últimas três amostragens (novembro/1999, abril/2000 e novembro/2000).

## **CAPÍTULO IV**

### **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### **4.1 Comportamento da Pluma de Contaminantes Dissolvidos**

Para a determinação do comportamento das plumas de BTEX, etanol e KBr, com relação ao regime de migração (transiente ou estacionário), foi empregado o método estatístico de Mann-Kendall e a análise gráfica, como é mostrado a seguir.

##### **4.1.1 Método Estatístico de Mann-Kendall**

Com o teste estatístico de Mann-Kendall foram avaliados os dados de fluxo de massa da 1ª. linha de poços mais próxima à fonte e da 5ª. linha de poços no limite da pluma (Figura 3.4), para os oito eventos amostrais. Os resultados obtidos pela aplicação do método são apresentados nas figuras 4.1 e 4.2. Na análise da primeira linha de poços o modelo revelou que existe uma tendência de aumento do fluxo de massa de todos os contaminantes. Este resultado é um indicativo que a pluma ainda não está estável na região da fonte. Pela análise do fluxo de massa no limite da pluma, a uma distância de 10,8 metros da fonte, o modelo indicou a tendência de aumento do fluxo de massa para o benzeno e tolueno. No caso do etilbenzeno, xilenos totais e do etanol, não foi possível determinar uma tendência a não estabilidade da pluma. Isto é justificado pela insuficiência de dados para esta região da pluma, pois os contaminantes só alcançaram a 5ª. linha de poços em agosto de 1999. Para o caso do traçador KBr o modelo nunca indicará uma tendência a estabilidade, pois a pluma deste composto migra continuamente.



Mann-Kendall Analysis Spreadsheet, Wisconsin DNR Remediation and Redevelopment Program							
This spreadsheet is used to test for increasing, decreasing or stable trends, based on the Mann-Kendall statistical test. Refer to guidance titled <i>Interim Guidance on Natural Attenuation for Petroleum Releases</i> dated October 1999 for more information.							
Spreadsheet version 1.0 prepared by George Mickelson, June 9, 1999. Spreadsheet QA/QC check by Resty Pelayo, June and July 1999							
Site Name = Joe's Gas and Croissants		Anytown Wisconsin		BRRS No. =		Well Number = Linha 1	
Compound		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos Totais	Etanol	KBr
Event Number	Sampling Date (most recent last)	Fluxo massa (leave blank if no data)	Fluxo massa (leave blank if no data)	Fluxo massa (leave blank if no data)	Fluxo massa (leave blank if no data)	Fluxo massa (leave blank if no data)	Fluxo massa (leave blank if no data)
1	01/Dez/98	0,25	2,05	0,06	0,35	0,00	12,44
2	01/Jan/99	0,00	0,00	0,00	0,00	3,031,44	0,00
3	01/Mar/99	1,276,39	24,82	37,33	4,92	1,276,39	1,10
4	01/Mai/99	16,70	22,74	1,66	6,53	1,961,10	90,15
5	01/Ago/99	10,569,70	41,12	43,91	7,39	1,45	1,63
6	01/Nov/99	232,47	282,30	23,30	121,93	54,532,35	674,65
7	01/Abr/00	72,23	90,98	24,37	37,00	45,413,32	1,701,12
8	01/Nov/00	432,40	947,24	88,56	351,12	31,819,08	3,372,36
9							
10							
S =		10	22	16	24	12	20
n =		8	8	8	8	8	8
Average =		1575,019407	176,4051017	27,40037607	66,15506349	17254,39159	731,681114
St. Dev. =		3659,602797	324,9410904	29,99535312	122,2583496	22933,29745	1221,661208
CV =		2,323528701	1,8420164	1,094705892	1,848057325	1,329128143	1,669663444
Increasing Trend (80% Confidence)		YES	YES	YES	YES	YES	YES
Decreasing Trend (80% Confidence)		NO	NO	NO	NO	NO	NO
Undetermined Stable Trend, CV<=1		NO	NO	NO	NO	NO	NO
Undetermined Non-Stable Trend, CV>1		NO	NO	NO	NO	NO	NO
Error Check, OK if Blank							
Stable or Decreasing Trend at 80% Confidence Level		NO	NO	NO	NO	NO	NO
Data Entry By = MRS		Date = 01/Jan/01		Checked By = MRS			

FIGURA 4.1 - Análise de tendência de migração da pluma de BTEX, etanol e KBr na 1ª. linha de poços de monitoramento.

Mann-Kendall Analysis Spreadsheet, Wisconsin DNR Remediation and Redevelopment Program							
This spreadsheet is used to test for increasing, decreasing or stable trends, based on the Mann-Kendall statistical test. Refer to guidance titled <i>Interim Guidance on Natural Attenuation for Petroleum Releases</i> dated October 1999 for more information.							
Spreadsheet version 1.0 prepared by George Mickelson, June 9, 1999. Spreadsheet QA/QC check by Resty Pelayo, June and July 1999							
Site Name = Joe's Gas and Croissants		Anytown Wisconsin		BRRS No. =		Well Number = Linha 5	
Compound		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos Totais	Etanol	KBr
Event Number	Sampling Date (most recent last)	Fluxo massa (leave blank if no data)	Fluxo massa (leave blank if no data)	Fluxo massa (leave blank if no data)	Fluxo massa (leave blank if no data)	Fluxo massa (leave blank if no data)	Fluxo massa (leave blank if no data)
1	01/Dez/98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	01/Jan/99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	01/Mar/99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	01/Mai/99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	01/Ago/99	0,41	0,21	0,07	0,50	0,00	16,97
6	01/Nov/99	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	9,22
7	01/Abr/00	1,16	0,77	0,00	0,00	542,11	18,79
8	01/Nov/00	1,69	0,00	0,00	0,00	0,00	83,07
9							
10							
S =		16	10	1	1	5	20
n =		8	8	8	8	8	8
Average =		0,407589553	0,126011389	0,009071693	0,06208098	67,76349125	16,00549714
St. Dev. =		0,659768724	0,26863287	0,025658621	0,175591528	191,6640967	28,22707769
CV =		1,618708626	2,131814214	2,828427125	2,828427125	2,828427125	1,763586438
Increasing Trend (80% Confidence)		YES	YES	NO	NO	NO	YES
Decreasing Trend (80% Confidence)		NO	NO	NO	NO	NO	NO
Undetermined Stable Trend, CV<=1		NO	NO	NO	NO	NO	NO
Undetermined Non-Stable Trend, CV>1		NO	NO	YES	YES	YES	NO
Error Check, OK if Blank							
Stable or Decreasing Trend at 80% Confidence Level		NO	NO	NO	NO	NO	NO
Data Entry By = MRS		Date = 01/Jan/01		Checked By = MRS			

FIGURA 4.2 - Análise de tendência de migração da pluma de BTEX, etanol e KBr na 5ª. linha de poços de monitoramento.

Uma das limitações mais significativas do teste estatístico de Mann-Kendall está associada a característica dos dados de entrada do modelo. Para este estudo os dados analisados correspondem a um período de tempo relativamente curto (1,94 ano). Os resultados teriam maior confiabilidade se a análise fosse realizada para os dados coletados em um período de 4 a 10 anos, em uma mesma época de cada ano (por exemplo: sempre no mês de outubro), atenuando os efeitos da sazonalidade. Entretanto, a finalidade deste método é apenas dar uma indicação da evolução da pluma antes da aplicação de outros métodos para determinação das taxas de decaimento dos contaminantes.

#### 4.1.2 Análise Gráfica

A tendência da migração da pluma dos contaminantes também foi avaliada através de gráficos que apresentam a variação do fluxo de massa ao longo dos períodos nos quais foram realizadas as amostragens (Figura 4.3). A análise foi feita para as cinco seções transversais ao longo do comprimento da pluma. A inclinação positiva da linha de tendência em todos os gráficos revelou que os compostos BTEX e etanol apresentam uma tendência em aumentar o fluxo de massa em cada uma das seções transversais da pluma. A taxa de crescimento é representada pelo coeficiente angular da linha de tendência. Nos gráficos referentes a 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup>, 4<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup> de linha de poços foram plotados somente os dados das últimas coletas, pois nos períodos anteriores, a pluma não havia atingido as últimas linhas de poços de monitoramento. O conhecimento da variação do nível da água subterrânea revela os períodos de amostragem em que os contaminantes sofreram mais diluições em virtude da recarga do aquífero.

Os gráficos semilogarítmicos do fluxo de massa de benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos totais, etanol e brometo de potássio versus a distância da fonte, também revelam o comportamento da pluma (Figura 4.4). Os fluxos de massa dos compostos BTEX ainda continuam aumentando, o que indica que a pluma não está em estado estacionário. Para o etanol, a Figura 4.4 mostra que houve uma diminuição do fluxo de massa e uma retração da pluma em relação a distância da fonte. Porém, somente mais uma amostragem, em um intervalo mínimo de 6 meses poderia mostrar se a pluma está realmente reduzindo sua

massa devido a biodegradação. No caso do traçador KBr, como já era esperado, a pluma tem um deslocamento contínuo.

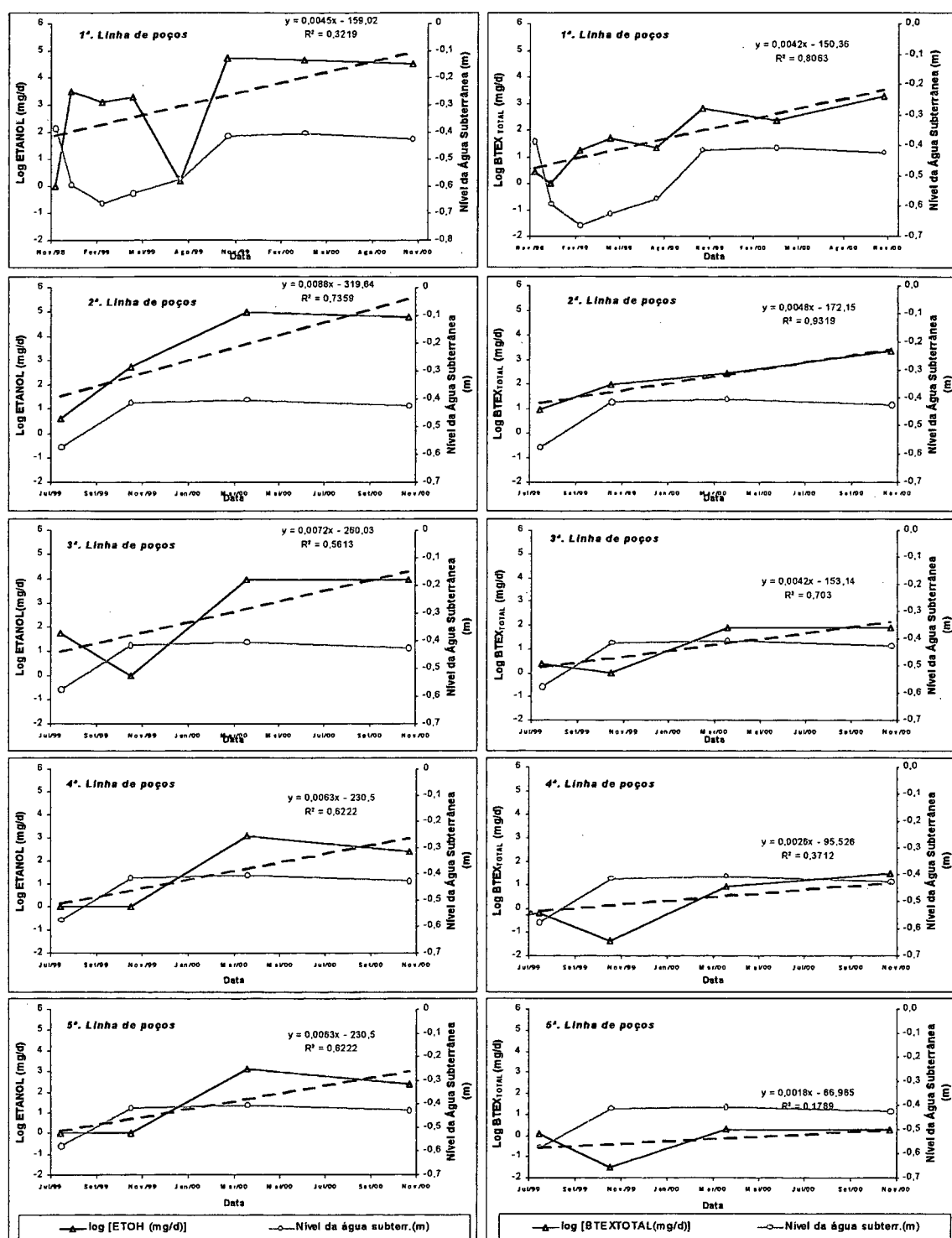


FIGURA 4.3 – Fluxo de massa do etanol, dos BTEX totais e nível da água subterrânea versus o tempo em 5 seções transversais da pluma, no período de dezembro/1998 a novembro/2000. A linha tracejada indica a tendência a estabilidade da pluma.

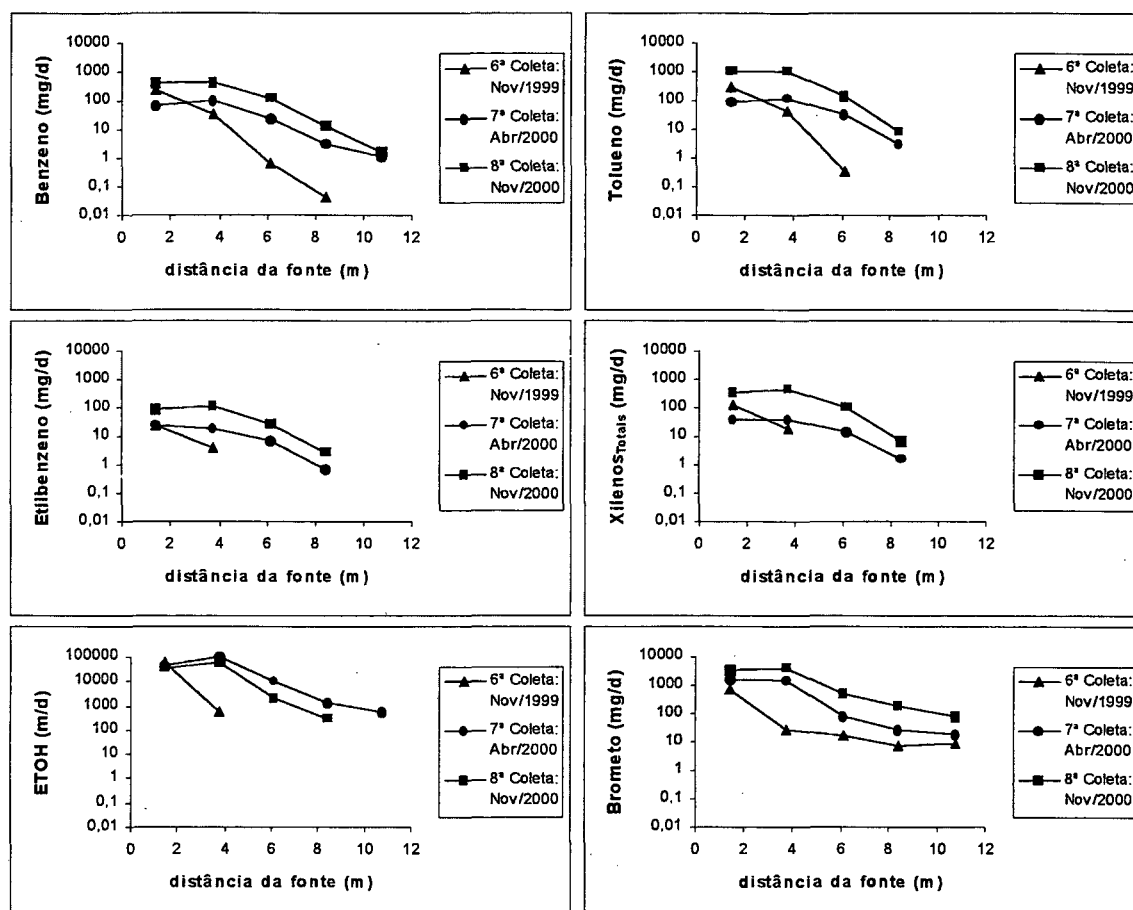


FIGURA 4.4 – Fluxo de massa do benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos totais, etanol e brometo de potássio versus a distância da fonte, referente as três últimas amostragens.

#### 4.2 Determinação do Fluxo Advectivo e Dispersivo da Água Subterrânea

A determinação do fluxo advectivo e dispersivo foi realizada através de simulações com o modelo Bioscreen. Tendo como entrada de dados do modelo (Figura 4.5) os dados hidrogeológicos e as concentrações do traçador brometo de potássio na linha central da pluma, variou-se a condutividade hidráulica e o comprimento da pluma até que a curva gerada pelo modelo se ajustasse aos dados da concentração de campo (Figura 4.6). Os resultados obtidos na simulação foram: velocidade intersticial ( $v_x$ ) de 2,8 m/ano, condutividade hidráulica ( $K$ ) igual a  $1,0 \times 10^{-4}$  cm/s, dispersividade longitudinal ( $\alpha_x$ ) igual a 0,8 m, dispersividade transversal ( $\alpha_y$ ) igual a 0,08 m e dispersividade vertical ( $\alpha_z$ ) nula.

**BIOSCREEN Sistema de Suporte de Decisão de Atenuação Natural**  
 Versão em português / Universidade Federal de Santa Catarina Versão 1.4

**1. HIDROGEOLOGIA**  
 Velocidade Intersticial\* Vs 2,8 (m/ano)  
 ou  
 Condutividade Hidráulica K 1,0E-04 (cm/s)  
 Gradiente Hidráulico i 0,018 (m/m)  
 Porosidade n 0,2 (-)

**2. DISPERSÃO**  
 Dispersividade Longitudinal\* alpha x 0,8 (m)  
 Dispersividade Transversal\* alpha y 0,1 (m)  
 Dispersividade Vertical\* alpha z 0,0 (m)  
 ou  
 Comprimento Estimado de Pluma Lp 10 (m)

**3. ADSORÇÃO**  
 Fator de Retardo\* R 1,0 (-)  
 ou  
 Densidade do Sólido rho 1,7 (kg/l)  
 Coeficiente de Partição Koc 0 (L/kg)  
 Fração de Carbono Orgânico foc 5,0E-2 (-)

**4. BIODEGRADAÇÃO**  
 Coef. de Decaim. de 1ª Ordem\* lambda 0,0E+0 (por ano)  
 ou  
 Meta-Vida do Soluto t-1/2 1,7 (ano)  
 ou Modelo de Reação Instantânea  
 Delta do Oxigênio\* DO (mg/L)  
 Delta do Nitrato\* NO<sub>3</sub> (mg/L)  
 Observed Ferrous Iron\* Fe<sup>2+</sup> (mg/L)  
 Delta do Sulfato\* SO<sub>4</sub> (mg/L)  
 Metano observado\* CH<sub>4</sub> (mg/L)

**5. GERAL**  
 Comprim. de Área Modelada 15 (m)  
 Largura de Área Modelada 8,6 (m)  
 Tempo de Simulação 1,94 (anos)

**6. DADOS DA FONTE**  
 Espessura da Fonte na Zona Satur. 1,5 (m)  
 Regiões da Fonte  

Largura (m)	Conc. (mg/L)
0	0
0	0
2	65
0	0
0	0

 Meta-Vida da Fonte (ver Napl):  
 Reação Inst. 1ª Ordem  
 Massa Solúvel 1 (kg)  
 na fonte NAPL: Solo

**7. DADOS DE CAMPO PARA COMPARAÇÃO**  

Concentração (mg/L)	Distância da fonte (m)
44,5	0,0
48,0	1,5
3,1	3,0
0,92	4,5
0,65	6,0
0,08	7,5
	9,0
	10,5
	12,0
	13,5
	15,0

**8. ESCOLHA O TIPO DE SAÍDA PARA VER:**  
 CALCULAR LINHA CENTRAL  
 CALCULAR PLUMA 2D  
 Ver Saída de Dados  
 Ver Saída de Dados

**Instruções para Entrada de Dados:**  
 1. Entre com o valor diretamente, ou  
 2. Calcule pelo procedimento das células cinzas abaixo. (Para restaurar as fórmulas, clique o botão abaixo)  
 Variável\* 20  
 \* Dado usado diretamente no modelo.  
 \* Valor calculado pelo modelo.  
 (Não entre com nenhum dado)

**Fonte Plana Vertical:** Observe a Pluma da seção transversal e entre com as Concentrações e Larguras das Regiões 1, 2 e 3

**A pluma vista por cima**  
 Concentrações na linha central obtidas pela monitoração de poços  
 Se não há dados deixe em branco ou Entre com "0"

**Ajuda** **Recalcular esta página**  
**Entrar com Exemplo de Entrada de Dados**  
**Restaurar Fórmulas para Vs, Dispersividades, R, lambda, e outros**

FIGURA 4.5 – Entrada de dados do modelo Bioscreen

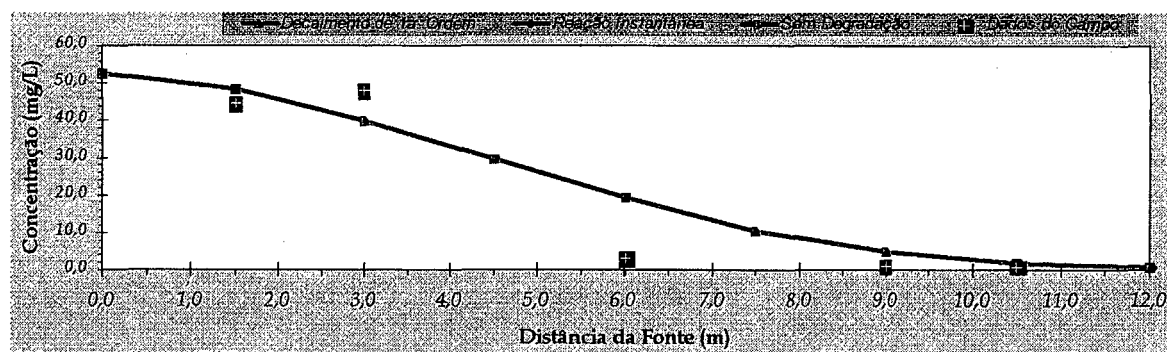


FIGURA 4.6 – Curva de decaimento de primeira ordem sem degradação ajustada aos dados de campo do traçador KBr.

### 4.3 Velocidade de Migração dos Hidrocarbonetos do Petróleo e Etanol

A velocidade do contaminante é um parâmetro crítico no uso dos métodos para determinação das taxas de degradação baseados no modelo de decaimento de primeira ordem. Em todos os métodos aplicados a este estudo, a taxa de degradação é diretamente proporcional à velocidade do contaminante, o que revela a necessidade da determinação precisa deste parâmetro.

Em função da presença de carbono orgânico no solo do aquífero, os compostos BTEX têm sua velocidade de migração retardada. No caso de uma fração de carbono orgânico muito pequena ou nula, não há adsorção e a velocidade de migração dos contaminantes é igual a velocidade advectiva da água subterrânea. A velocidade de migração dos compostos BTEX foi calculada dividindo-se a velocidade da água subterrânea ( $v_x$ ) pelo coeficiente de retardo (Equação 2.18). O coeficiente de retardo ( $R$ ) foi calculado pela Equação 2.17 em função dos seguintes dados: densidade do aquífero ( $\rho_b$ ), porosidade efetiva ( $\eta_e$ ) e do coeficiente de distribuição ( $K_d$ ), que é o produto da fração da matéria orgânica do solo ( $f_{oc}$ ) pelo coeficiente de sorção ( $K_{oc}$ ). As velocidades médias dos contaminantes ( $v_c$ ) considerando a sorção são apresentadas na Tabela 4.1. No caso do etanol e do brometo de potássio, a velocidade de migração corresponde a velocidade intersticial da água subterrânea ( $v_x = 2,8$  m/ano), pois nenhum destes composto sofre adsorção.

TABELA 4.1 – VELOCIDADES MÉDIAS DE MIGRAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX SEM CONSIDERAR A INFLUÊNCIA DO ETANOL

Características do aquífero	Contaminante	$K_{oc}$ (L.kg <sup>-1</sup> )	$K_d$ (L.kg <sup>-1</sup> )	$R$	$v_c$ (m.ano <sup>-1</sup> )
$\rho_b = 1,7$ kg.L <sup>-1</sup>	Benzeno	79	0,047	1,40	2,0
$\eta_e = 20$ %	Tolueno	190	0,114	1,97	1,4
$f_{oc} = 0,06$ %	Etilbenzeno	468	0,281	3,39	0,8
$K = 1 \times 10^{-4}$ cm/s	Xilenos totais	395	0,237	3,01	0,9

Os coeficientes de retardo dos hidrocarbonetos do petróleo em presença de etanol também estão sendo determinados em laboratório através de ensaios de sorção com o solo da área experimental. Os resultados indicam que os compostos BTEX e etanol não adsorvem ao solo, revelando coeficientes de retardo próximos de um. Isto pode ser justificado pela pequena quantidade de carbono orgânico no solo (0,06%) e a presença do etanol. Entretanto, como já explicado anteriormente, ainda não se conhece qual é o efeito da presença do etanol na diminuição do mecanismo da sorção. Portanto, se considerarmos que na área experimental não ocorre sorção, a velocidade advectiva dos compostos BTEX torna-se igual a velocidade da água subterrânea. Assim, as taxas de decaimento para cada contaminante foram calculadas considerando as condições em que não existe retardo ( $R=1$ ) e condições em que os contaminantes se deslocam mais lentamente devido

à sorção ( $R > 1$ ), calculada a partir do teor de carbono orgânico encontrado no solo da área experimental.

#### **4.4 Determinação da Cinética de Biodegradação dos Hidrocarbonetos do Petróleo e Etanol na Fase Aquosa**

O modelo de Monod se apresenta como o mais adequado para descrever a biodegradação de uma grande variedade de substratos, sob as mais variadas condições ambientais da água subterrânea (GOUDAR e STREVETT, 2000). Entretanto, exige o conhecimento da concentração de biomassa ativa do aquífero, o que não tornou possível a sua aplicação no presente estudo. Portanto, os métodos empregados na determinação das taxas de decaimento dos compostos BTEX e do etanol foram baseados em um modelo mais simplificado, conhecido como modelo de decaimento de primeira ordem.

Cabe ressaltar que a determinação dos coeficientes de degradação ficou restrita somente à região da pluma dissolvida, e nenhuma análise foi feita em relação à fonte de contaminação.

##### **4.4.1 Método da Correção com o Trimetilbenzeno**

A taxa de biodegradação dos compostos BTEX foi determinada plotando-se os gráficos do logaritmo natural da concentração corrigida dos contaminantes versus o tempo de percurso, sendo que as concentrações avaliadas foram as pertencentes à linha central da pluma. Antes de se efetuar a correção das concentrações de BTEX, foram analisados os dados das concentrações de 1,3,5-TMB da Tabela 4.2, o que revelou que este composto, que a princípio deveria ser recalcitrante, teve sua concentração reduzida a uma distância de 1,5 m da fonte. Em decorrência disto, as correções dos contaminantes só foram realizadas para os pontos amostrais localizados à distância de 3,8 m, 6,1 m e 8,4 m da fonte, como mostra a Tabela 4.3. No caso do etanol não foram feitas as correções das concentrações através do trimetilbenzeno, pois o etanol é totalmente solúvel em água, e não sofre adsorção se comparado aos compostos BTEX.



TABELA 4.2 – CONCENTRAÇÕES DOS CONTAMINANTES NA LINHA CENTRAL DA PLUMA

Distância da Fonte (m)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	Xilenos totais (µg/L)	1,3,5-TMB (µg/L)	Etanol (mg/L)
1,5	11411	21706	2304	7475	25	1027,88
3,8	7146	18239	2031	6673	271	638,62
6,1	1645	2240	368	1343	45	143,77
8,4	537	339	123	372	44	19,28
10,7	11					

TABELA 4.3 – CONCENTRAÇÕES DOS CONTAMINANTES CORRIGIDAS COM O TRAÇADOR 1,3,5-TMB

Distância da Fonte (m)	Benzeno corrigido (µg/L)	Tolueno corrigido (µg/L)	Etilbenzeno corrigido (µg/L)	Xilenos totais corrigido (µg/L)
1,5	Não avaliado	Não avaliado	Não avaliado	Não avaliado
3,8	7,14	18,24	2,03	6,67
6,1	9,91	13,49	2,22	8,09
8,4	0,55	0,34	0,12	0,38
10,7	-	-	-	-

O tempo de percurso dos contaminantes, conforme é apresentado na Tabela 4.4, foi calculado dividindo o espaço percorrido ( $x$ ) pela velocidade de migração do contaminante ( $v_c$ ), sendo avaliada duas condições: uma considerando o efeito da sorção ( $R>1$ ) e outra considerando que os contaminantes não sofrem retardo ( $R=1$ ).

TABELA 4.4 – TEMPO DE PERCURSO DOS CONTAMINANTES EM FUNÇÃO DO FATOR DE RETARDO

Distância da Fonte (m)	Tempo de percurso (dias)							
	Benzeno		Tolueno		Etilbenzeno		Xilenos totais	
	$R=1$	$R>1$	$R=1$	$R>1$	$R=1$	$R>1$	$R=1$	$R>1$
1,5	189,0	265,2	189,0	372,2	189,0	640,2	189,0	569,8
3,8	492,8	691,3	492,8	970,2	492,8	1668,8	492,8	1485,4
6,1	795,2	1115,6	795,2	1565,7	795,2	2693,1	795,2	2397,1
8,4	1095,0	1536,2	1095,0	2156,1	1095,0	3708,5	1095,0	3300,9
10,7	1394,8	1956,8	1394,8	2746,4	1394,8	4724,0	1394,8	4204,7

As figuras 4.7 e 4.8 apresentam os gráficos semilogarítmicos que mostram o decaimento da concentração dos compostos BTEX, com e sem o efeito do retardo.

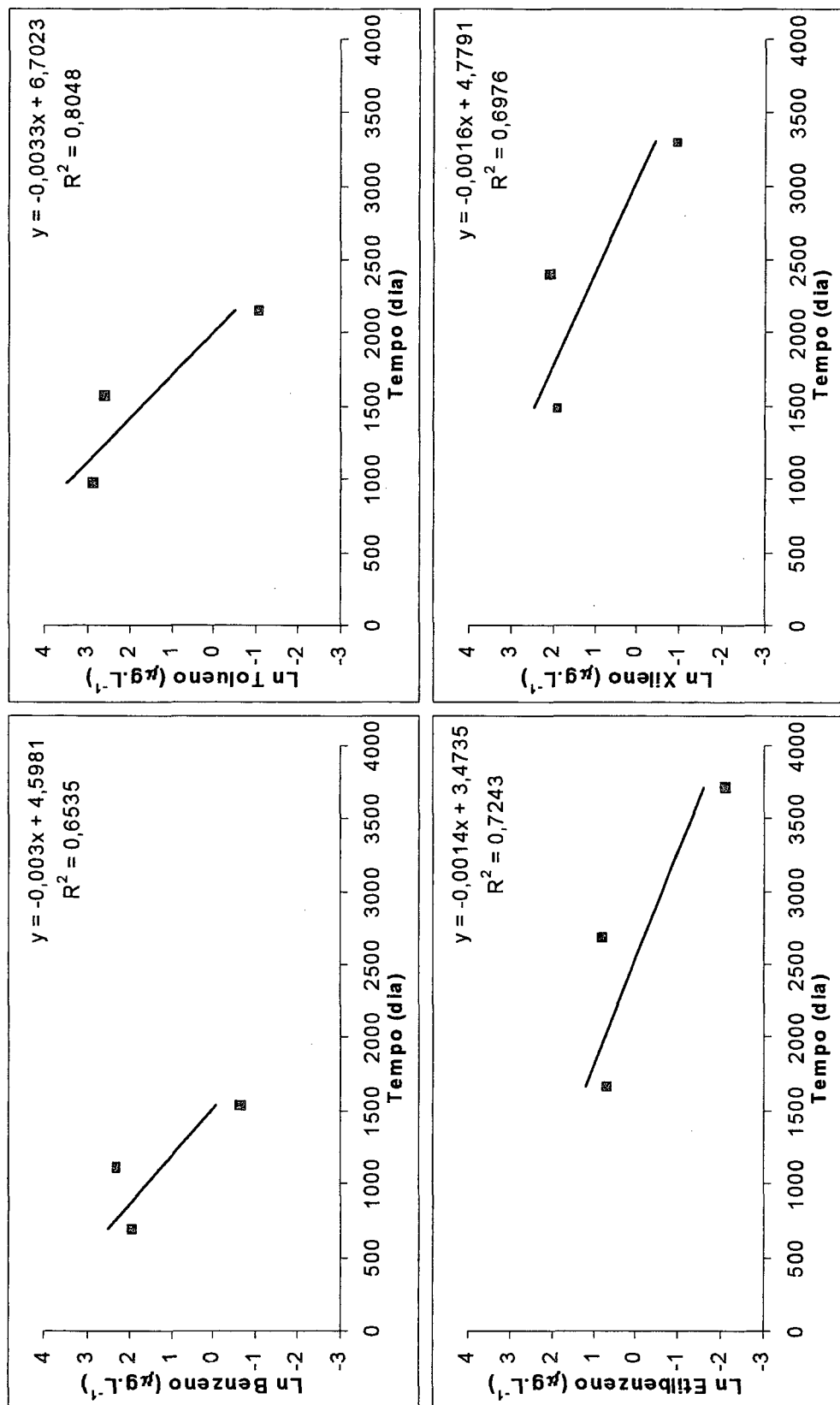


FIGURA 4.7 – Gráficos das concentrações dos compostos BTEX corrigidas com o trimetilbenzeno versus o tempo de deslocamento, considerando o efeito do retardo.

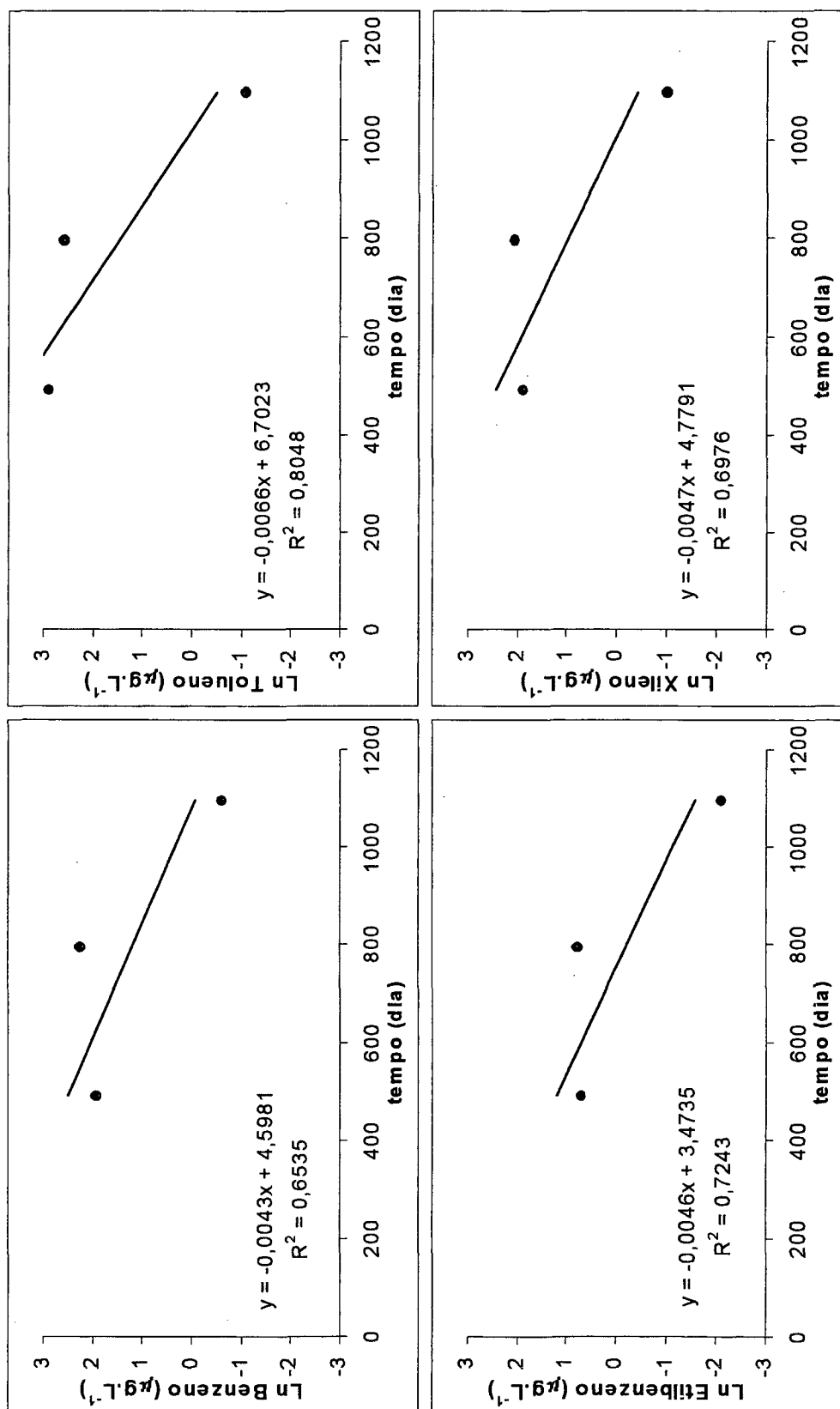


FIGURA 4.8 – Gráficos das concentrações dos compostos BTEX corrigidas com o trimetilbenzeno versus o tempo de deslocamento, desconsiderando o efeito do retardo.

A Tabela 4.5 apresenta os resultados da análise de regressão e as taxas de decaimento dos compostos BTEX, segundo o modelo de decaimento de primeira ordem.

TABELA 4.5 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE REGRESSÃO E COEFICIENTES DE DECAIMENTO DOS COMPOSTOS BTEX

Composto	Velocidade do contaminante com retardo		Velocidade do contaminante sem retardo	
	Coef. de biodegradação $\lambda$ (dia <sup>-1</sup> )	Coefficiente de Correlação ( $r^2$ )	Coef. de biodegradação $\lambda$ (dia <sup>-1</sup> )	Coefficiente de Correlação ( $r^2$ )
Benzeno	0,0030	0,65	0,0043	0,65
Tolueno	0,0033	0,80	0,0066	0,80
Etilbenzeno	0,0014	0,72	0,0046	0,72
Xilenos totais	0,0016	0,70	0,0047	0,70

O coeficiente de correlação  $r^2$  foi usado para avaliar o grau de associação entre o logaritmo natural da concentração dos contaminantes e o tempo de percurso. Por exemplo, o benzeno apresentou um  $r^2 = 0,65$ , isto significa que 65% dos dados da variação do logaritmo natural da concentração de benzeno podem ser associados ao tempo de percurso. Quanto mais próximo de um for o coeficiente de correlação, mais o fenômeno de decaimento se aproxima de uma cinética de primeira ordem. Todos os compostos BTEX apresentaram coeficientes de correlação que indicam um decaimento de primeira ordem, apesar de terem sido avaliados somente três pontos de concentrações corrigidas. Quanto às diferenças entre os coeficientes de decaimento com e sem retardo, é notória a influência da velocidade na degradação dos compostos BTEX, no caso de cinética de primeira ordem. Para a velocidade dos contaminantes igual a velocidade de deslocamento da água subterrânea, os coeficientes de decaimento foram até três vezes maiores que os coeficientes determinados considerando o retardo.

Com relação às vantagens e desvantagens do método da correção com trimetilbenzeno foram feitas as seguintes observações:

- foi possível a aplicação do método mesmo a pluma BTEX apresentando um comportamento transiente;
- as taxas de decaimento obtidas através deste método são referentes somente ao processo de biodegradação.

- c) o traçador trimetilbenzeno foi degradado aerobiamente nas proximidades da fonte de contaminação, podendo levar a valores de  $\lambda$  que não são os reais.

#### 4.4.2 Método de Buscheck e Alcantar

Os coeficientes de biodegradação de primeira ordem ( $\lambda$ ) dos compostos BTEX e etanol foram determinadas através da Equação 3.5, que é baseada na solução analítica do modelo unidimensional do transporte de contaminantes em estado estacionário. Os dados de concentração e distância da fonte utilizados nesta técnica são apresentados na Tabela 4.2. As figuras 4.9 e 4.10 mostram os gráficos do logaritmo natural da concentração dos contaminantes da linha central da pluma versus a distância da fonte. O coeficiente angular da linha de tendência de cada gráfico representa um coeficiente de decaimento ( $k/v_x$ ), que foi inserido na Equação 3.5, juntamente com a velocidade do contaminante (com e sem retardo) e a dispersividade longitudinal, para a determinação de  $\lambda$ . Os resultados dos cálculos das taxas de degradação para os compostos BTEX e etanol são mostrados na Tabela 4.6.

TABELA 4.6 – COEFICIENTES DE BIODEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX E ETANOL OBTIDOS PELO MÉTODO DE BUSCHECK E ALCANTAR

Composto	Velocidade do contaminante com retardo		Velocidade do contaminante sem retardo	
	Coef. de decaimento $k/v_x$ ( $m^{-1}$ )	Coef. biodegradação $\lambda$ ( $dia^{-1}$ )	Coef. de decaimento $k/v_x$ ( $m^{-1}$ )	Coef. biodegradação $\lambda$ ( $dia^{-1}$ )
Etanol	Não sofre retardo		0,578	0,0065
Benzeno	0,458	0,0034	0,458	0,0048
Tolueno	0,628	0,0037	0,628	0,0072
Etilbenzeno	0,452	0,0014	0,452	0,0047
Xilenos totais	0,456	0,0016	0,456	0,0048

A análise das taxas de biodegradação da Tabela 4.6 revelou que os coeficientes de biodegradação calculados foram maiores para o tolueno, benzeno, xilenos totais e etilbenzeno, respectivamente. No caso em que o coeficiente de retardo foi igual a um, os coeficientes de biodegradação foram maiores para o tolueno e o etanol, respectivamente.

O benzeno, os xilenos totais e o etilbenzeno apresentaram o mesmo coeficiente de biodegradação ( $0,0048 \text{ dia}^{-1}$ ). A maior taxa de degradação do tolueno em comparação com o etanol (composto mais facilmente degradável) pode ser explicada pela maior necessidade de nutrientes (nitrogênio, fósforo, etc.) para a biodegradação do etanol que está presente no aquífero em concentrações muito superiores a dos demais compostos monoaromáticos. No entanto, os coeficientes de biodegradação obtidos com o método de Buscheck e Alcantar podem não corresponder a realidade, já que este modelo assume que o fluxo está em estado estacionário, o que não é correto para a pluma em análise. Os coeficientes de biodegradação podem ter sido superestimados, tendo em vista que a pluma de BTEX e etanol tem um comportamento transiente e o modelo de Buscheck e Alcantar assume estado estacionário.

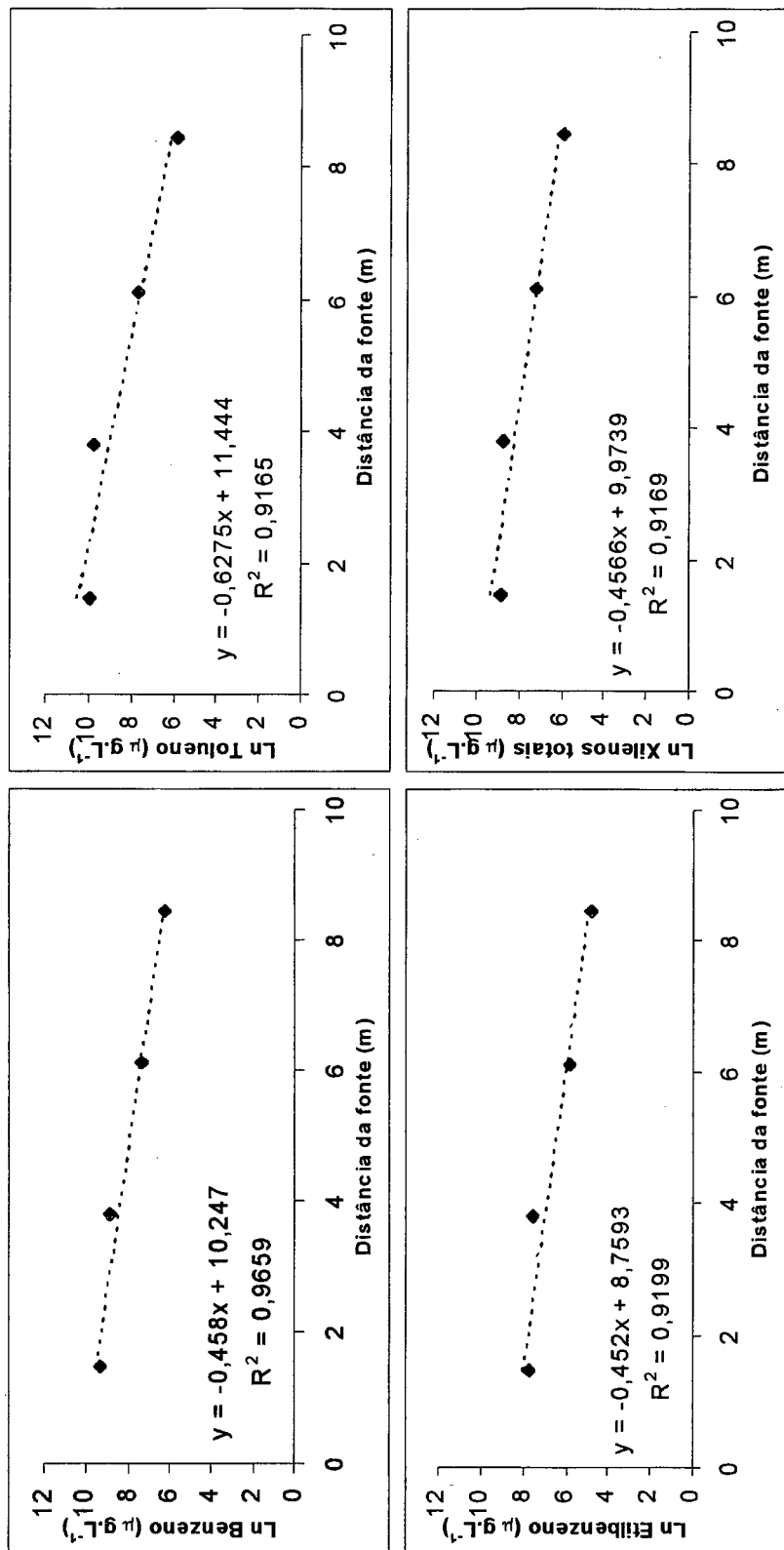


FIGURA 4.9 – Gráficos das concentrações dos compostos BTEX versus a distância da fonte, considerando o efeito do retardo sobre a velocidade dos contaminantes ( $R^2 > 1$ ).

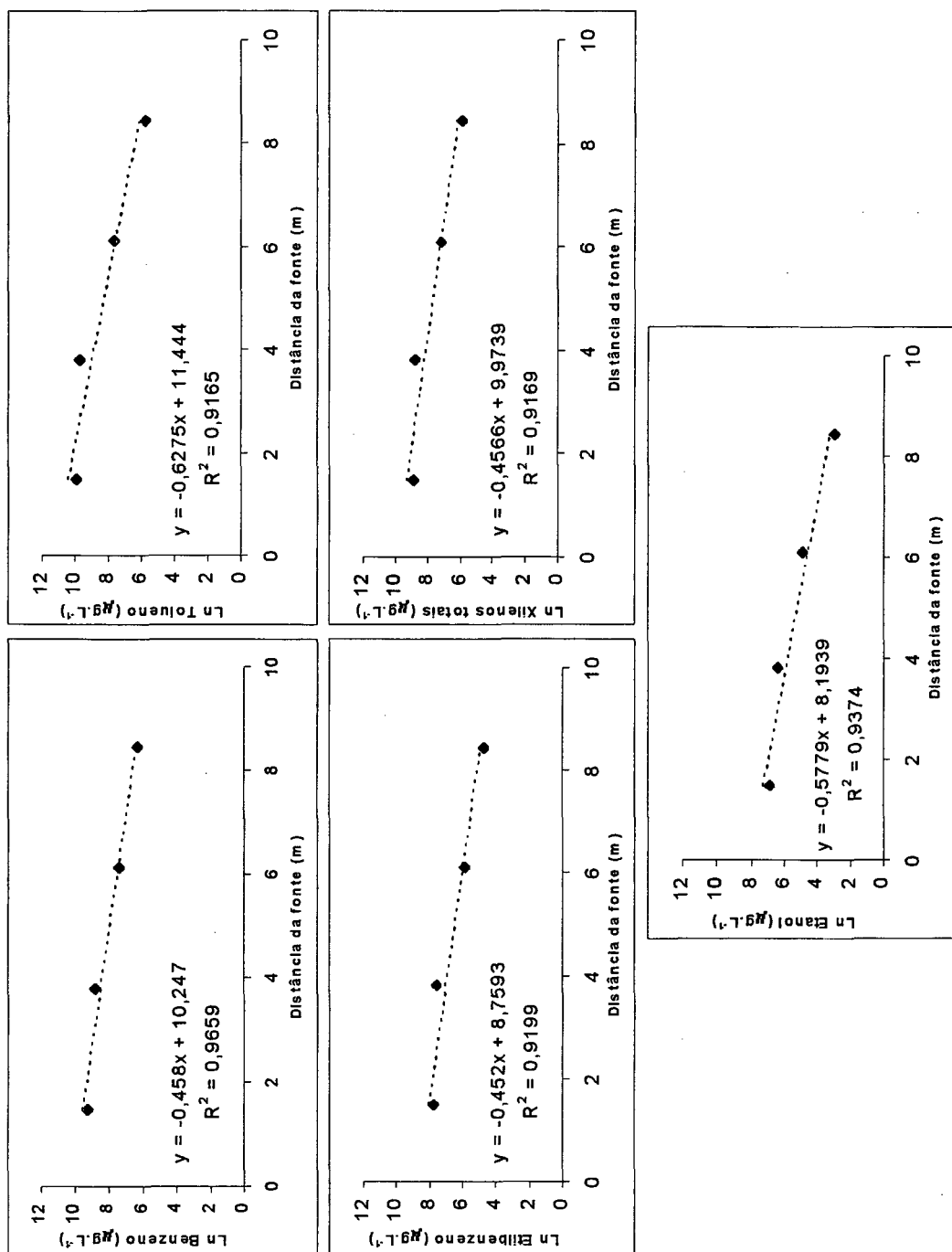


FIGURA 4.10 – Gráficos das concentrações dos compostos BTEX e etanol versus a distância da fonte, desconsiderando o efeito do retardo sobre a velocidade dos contaminantes ( $R=1$ )



### 4.2.3 Método do Fluxo de Massa

Com os dados de concentração dos poços de monitoramento da área experimental (em anexo) foram calculados os fluxos de massa de BTEX, etanol e brometo de potássio em cada uma das cinco seções transversais da pluma, como mostra a Tabela 4.7. Os gráficos do fluxo de massa (com e sem retardo) versus a distância da fonte são apresentados nas figuras 11 e 12.

TABELA 4.7 – FLUXO DE MASSA DOS COMPOSTOS BTEX E ETANOL COM E SEM RETARDO EM CINCO SEÇÕES TRANSVERSAIS DA PLUMA

Fluxo de massa com retardo (g.dia <sup>-1</sup> )					
Distância da fonte (m)	Etanol	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos totais
1,5	-	0,308	0,481	0,026	0,116
3,8	-	0,312	0,525	0,033	0,143
6,1	-	0,081	0,077	0,008	0,031
8,4	-	0,010	0,004	0,001	0,002
10,8	-	0,001	0,000	0,000	0,000
Fluxo de massa sem retardo (g.dia <sup>-1</sup> )					
Distância da fonte (m)	Etanol	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos totais
1,5	31,819	0,432	0,947	0,089	0,351
3,8	60,582	0,438	1,033	0,111	0,430
6,1	1,959	0,113	0,151	0,027	0,094
8,4	0,248	0,013	0,007	0,003	0,007
10,8	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000

A análise da Tabela 4.7 e das figuras 4.11 e 4.12 revela que os fluxos de massa dos compostos BTEX na primeira e na segunda seção transversal (a uma distância de 1,5 m e 3,8 metros da fonte, respectivamente) são semelhantes. Isto pode indicar que houve um pequeno deslocamento da fonte de contaminação. No caso do etanol verifica-se que na primeira seção transversal o fluxo de massa é menor que na segunda. A possível explicação para este fenômeno pode ser um aumento da biodegradação pela recarga do aquífero, que fornece novos receptores de elétrons e nutrientes na região a montante da fonte de contaminação.

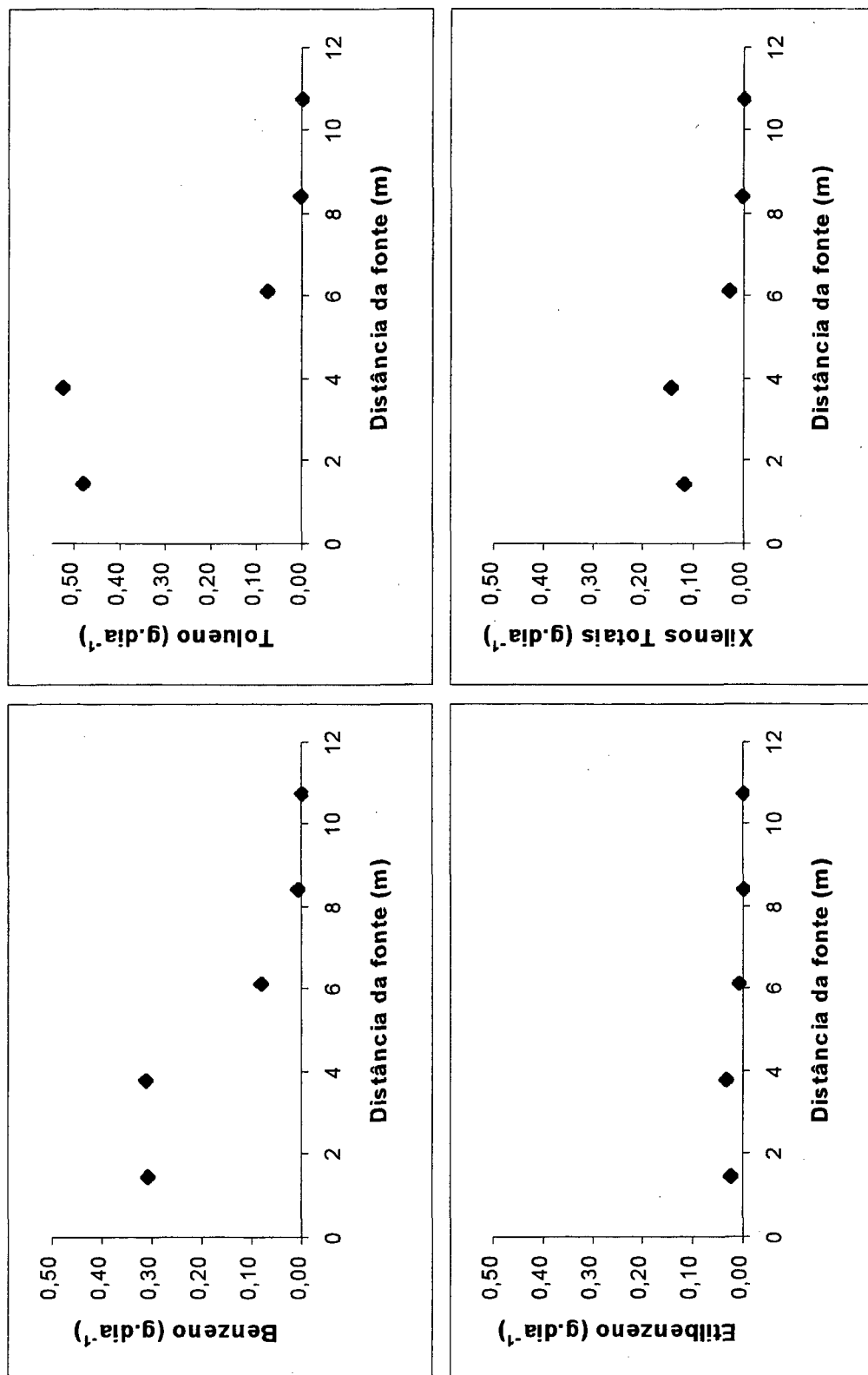


FIGURA 4.11 – Gráficos dos fluxos de massa dos compostos BTEX versus a distância da fonte, considerando o efeito do retardo sobre a velocidade dos contaminantes.

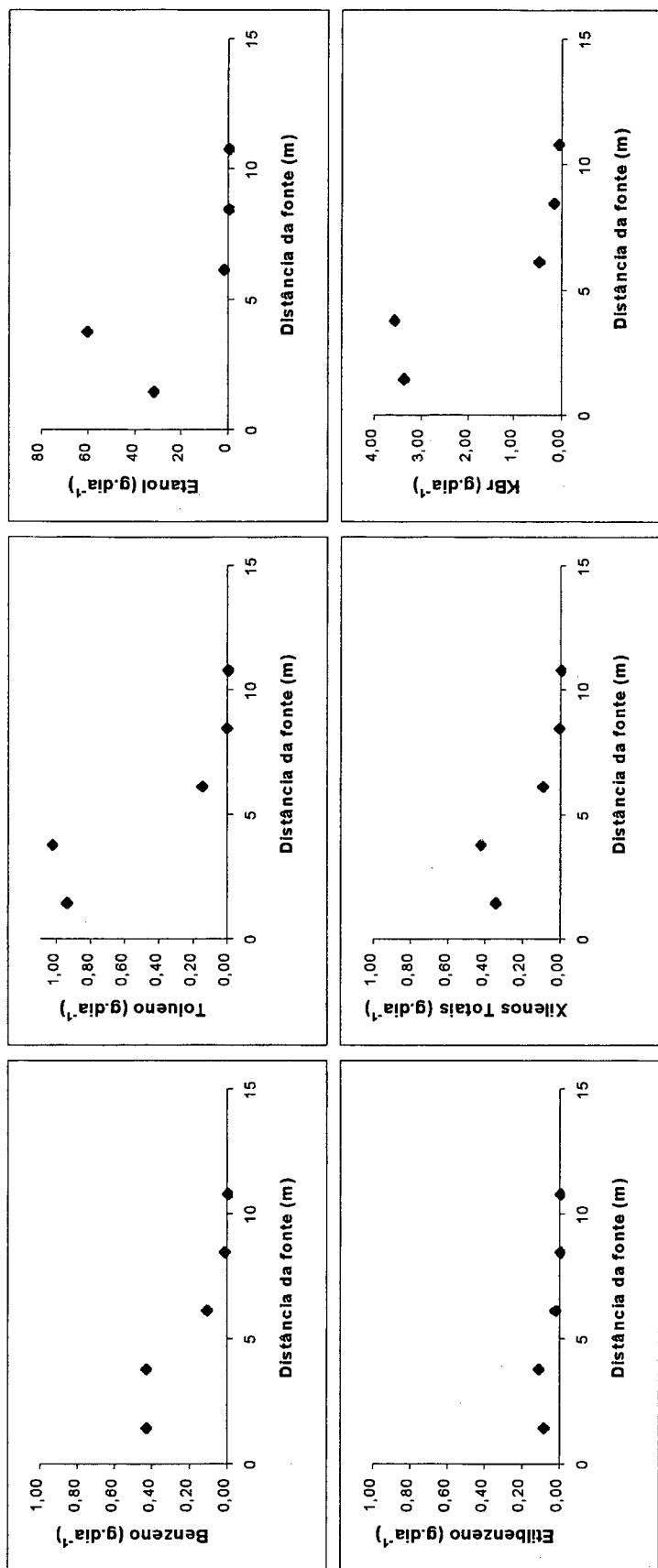


FIGURA 4.12 – Gráficos dos fluxos de massa dos compostos BTEX, etanol e do traçador KBr versus a distância da fonte, desconsiderando o efeito do retardo sobre a velocidade dos contaminantes.

As taxas de biodegradação dos compostos BTEX e etanol foram determinadas através da aplicação do modelo de decaimento de primeira ordem ao fluxo de massa dos contaminantes, como mostram as figuras 4.13 e 4.14. Considerando o deslocamento da fonte de contaminação, todos os gráficos foram plotados excluindo os dados da primeira seção transversal. Os coeficientes de biodegradação foram obtidos multiplicando o coeficiente angular da linha de tendência (obtida por regressão linear) pela velocidade de deslocamento do contaminante de interesse. No caso do traçador brometo de potássio não foi obtido um coeficiente de biodegradação, mas sim um coeficiente de decaimento resultado da advecção, dispersão hidrodinâmica sorção e diluição. A Tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos pelo uso do fluxo de massa na determinação dos coeficientes de biodegradação.

TABELA 4.8 – COEFICIENTES DE BIODEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX E ETANOL CALCULADOS PELO MÉTODO DO FLUXO DE MASSA

Composto	Velocidade do contaminante com retardo			Velocidade do contaminante sem retardo		
	Coef. de decaimento $k/v_x$ ( $m^{-1}$ )	$R^2$	Coef. de biodegradação $\lambda$ ( $dia^{-1}$ )	Coef. de decaimento $k/v_x$ ( $m^{-1}$ )	$R^2$	Coef. de biodegradação $\lambda$ ( $dia^{-1}$ )
Etanol	Não sofre retardo			-1,18	0,94	0,0090
Benzeno	-0,81	0,99	0,0044	-0,81	0,99	0,0061
Tolueno	-1,06	0,98	0,0041	-1,06	0,98	0,0081
Etilbenzeno	-0,81	0,98	0,0018	-0,81	0,98	0,0082
Xilenos totais	-0,89	0,98	0,0022	-0,89	0,98	0,0068

A comparação dos coeficientes de biodegradação dos compostos BTEX e etanol mostrou que, com o efeito do retardo, o maior valor de  $\lambda$  foi o do benzeno, seguido do tolueno, xilenos totais e etilbenzeno. Desconsiderando o retardo, o maior valor de  $\lambda$  foi o do etanol, seguido do etilbenzeno, tolueno, xilenos totais e benzeno, respectivamente.

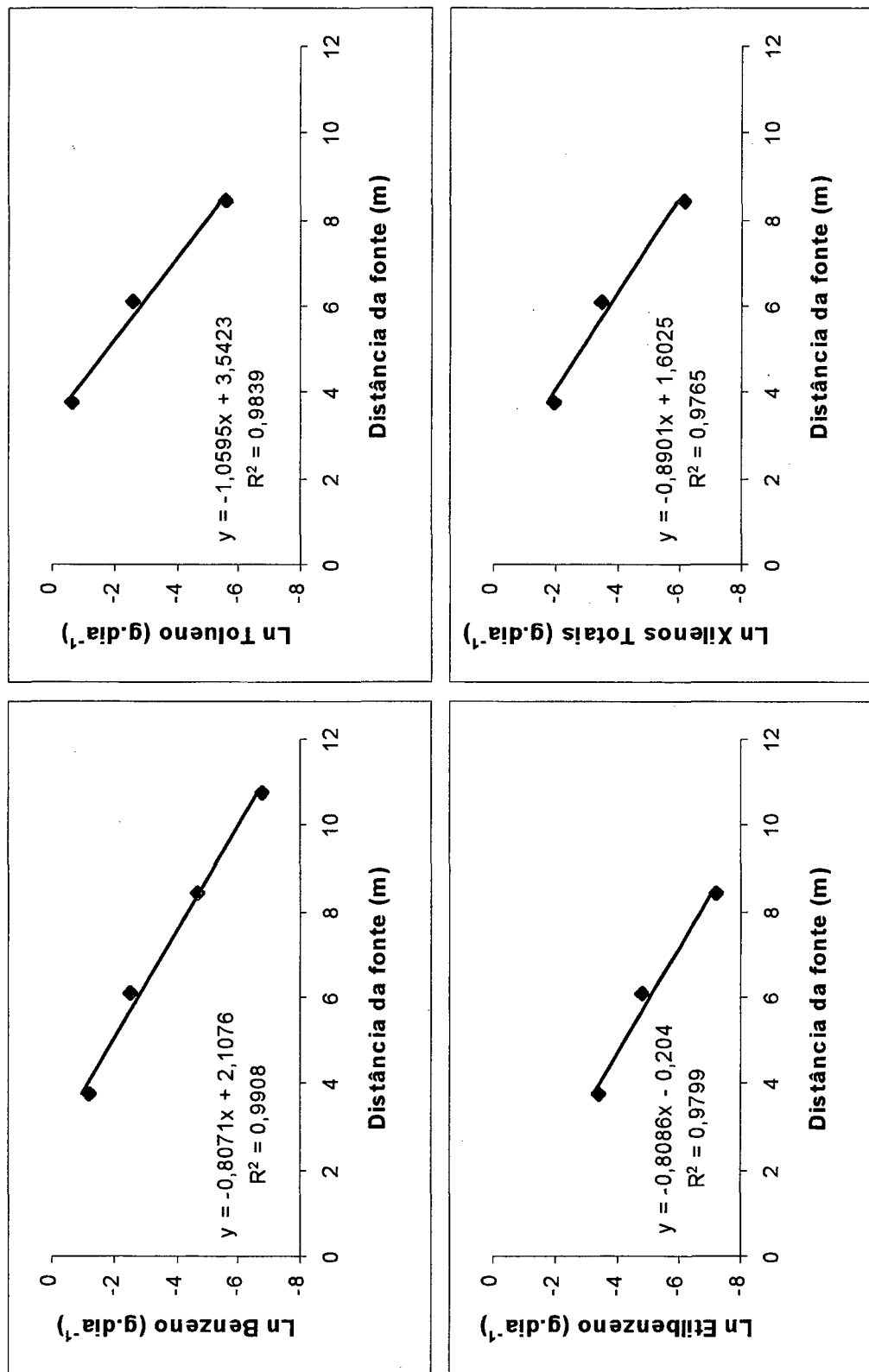


FIGURA 4.13 – Gráficos do logaritmo natural dos fluxos de massa dos compostos BTEX versus a distância da fonte, considerando o efeito do retardo sobre a velocidade dos contaminantes.

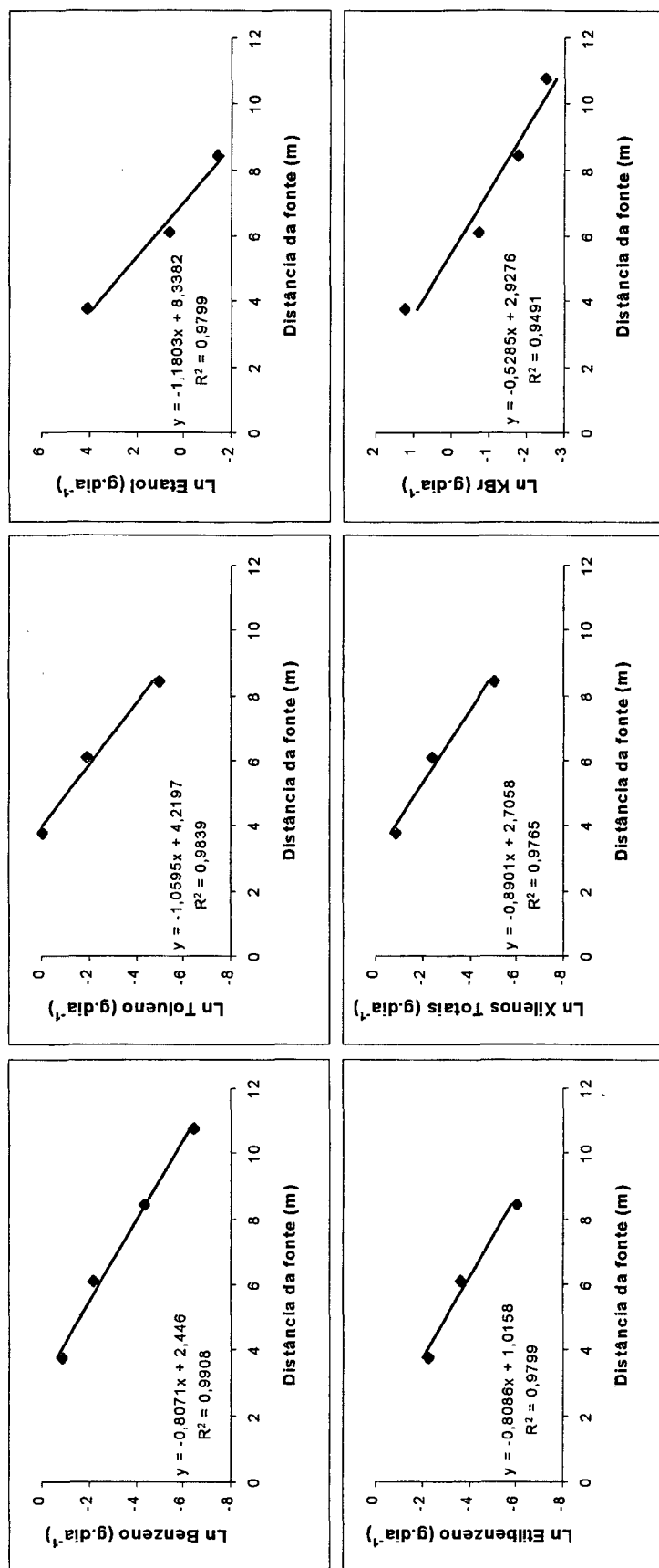


FIGURA 4.14 – Gráficos do logaritmo natural dos fluxos de massa dos compostos BTEX, etanol e do traçador KBr versus a distância da fonte, desconsiderando o efeito do retardo sobre a velocidade dos contaminantes.

A determinação das taxas de biodegradação pelo fluxo de massa ao invés de pontos de concentração, eliminou os efeitos da dispersão vertical e transversal. Entretanto, o fato dos contaminantes ainda apresentarem um comportamento transiente, limitou a aplicação do método do fluxo de massa, levando a coeficientes de biodegradação que não correspondem a realidade.

#### 4.2.4 Modelo Matemático Bioscreen

Antes de serem efetuadas as simulações dos compostos BTEX e etanol no modelo Bioscreen, foi realizada a calibração para a velocidade intersticial do escoamento subterrâneo  $v_x=2,8$  m/ano, a condutividade hidráulica  $K = 10^{-4}$  cm/s, a dispersividade longitudinal  $\alpha_x = 0,8$  m e a dispersividade transversal  $\alpha_y = 0,08$  m, como é mostrado no item 4.2. A calibração para os fatores de retardo ( $R$ ) dos compostos BTEX foi realizada ajustando a curva de decaimento gerada pelo modelo com os dados de campo, o que resultou em  $R = 1$ , ou seja, não há retardamento na velocidade dos contaminantes ( $v_c=v_x$ ).

As massas solúveis na fonte dos compostos BTEX e etanol foram obtidas pela multiplicação da densidade pelo volume do contaminante na gasolina como apresentado na Tabela 4.9. Os demais dados de entrada do modelo são apresentados na Tabela 4.10.

TABELA 4.9 – DADOS PARA O CÁLCULO DA MASSA SOLÚVEL DOS COMPOSTOS BTEX E ETANOL NA FONTE

Composto	*Densidade (kg.m <sup>-3</sup> )	*% na gasolina	Volume do composto na gasolina (L)	Massa solúvel na fonte (kg)
Benzeno	876,5	0,590	0,4484	0,39
Tolueno	866,9	3,280	2,4928	2,16
Etilbenzeno	866,9	1,147	0,87172	0,76
m,p-Xileno	861,1	4,576	3,47776	3,00
o-xileno	880,2	1,800	1,368	1,20
Xilenos <sub>Totais</sub>	-	-	-	4,20
Etanol	792	24,000	24	19,01

\*FONTE: FERNANDES (1997)

A simulação da degradação dos compostos BTEX e do etanol foi realizada ajustando a curva de decaimento de primeira ordem gerada pelo modelo aos dados de campo, como mostra a Figura 4.15. As taxas de degradação calculadas pelo modelo são apresentadas na Tabela 4.11. Através da utilização do modelo Bioscreen foi possível se

determinar os coeficientes de biodegradação mesmo a pluma não apresentando um comportamento estacionário. Além disso, foi possível avaliar separadamente o mecanismo destrutivo (biodegradação) dos mecanismos não destrutivos da massa (a advecção, dispersão e sorção). Melhores estimativas para o decaimento dos contaminantes poderiam ter sido obtidas se tivéssemos um período de simulação maior e com mais dados amostrais.

TABELA 4.10 – DADOS DE ENTRADA DO MODELO BIOSCREEN

HIDROGEOLOGIA					
	Velocidade intersticial $v_x$	Condutividade Hidráulica $K$	Gradiente Hidráulico $i$	Porosidade $\eta$	
	2,8 m/ano	$1 \times 10^{-4}$ cm/s	0,018 m/m	20 %	
DISPERSÃO					
	Dispersividade longitudinal $\alpha_x$	dispersividade longitudinal $\alpha_y$	dispersividade longitudinal $\alpha_z$		
	0,8 m	0,1 m	0,0 m		
ADSORÇÃO					
Coeficiente de partição $K_{oc}$		Fração de carbono orgânico $f_{oc}$	Densidade do solo	Fator de Retardo $R$	
Benzeno	79 L/kg	0 %	1,7 kg/L	1 (adm)	
Tolueno	190 L/kg				
Etilbenzeno	468 L/kg				
Xilenos totais	395 L/kg				
Etanol	-				
GERAL					
	Comprimento da área modelada	Largura da área modelada	Tempo de simulação		
	10,8 m	8,6 m	1,94 ano		
DADOS DE CAMPO PARA COMPARAÇÃO					
Distância da Fonte (m)	Benzeno ( $\mu\text{g/L}$ )	Tolueno ( $\mu\text{g/L}$ )	Etilbenzeno ( $\mu\text{g/L}$ )	Xilenos totais ( $\mu\text{g/L}$ )	Etanol (mg/L)
1,5	11411	21706	2304	7475	1027,88
3,8	7146	18239	2031	6673	638,62
6,1	1645	2240	368	1343	143,77
8,4	537	339	123	372	19,28
10,7	11	-	-	-	



TABELA 4.11 – COEFICIENTES DE DECAIMENTO CALCULADOS ATRAVÉS DO MODELO BIOSCREEN SEM O EFEITO DO RETARDO (R=1)

Composto	Coeficiente de Biodegradação $\lambda$ (ano <sup>-1</sup> )	Coeficiente de Biodegradação $\lambda$ (dia <sup>-1</sup> )
Benzeno	0,69	0,0019
Tolueno	0,99	0,0027
Etilbenzeno	0,58	0,0016
Xilenos totais	0,58	0,0016
Etanol	1,15	0,0031

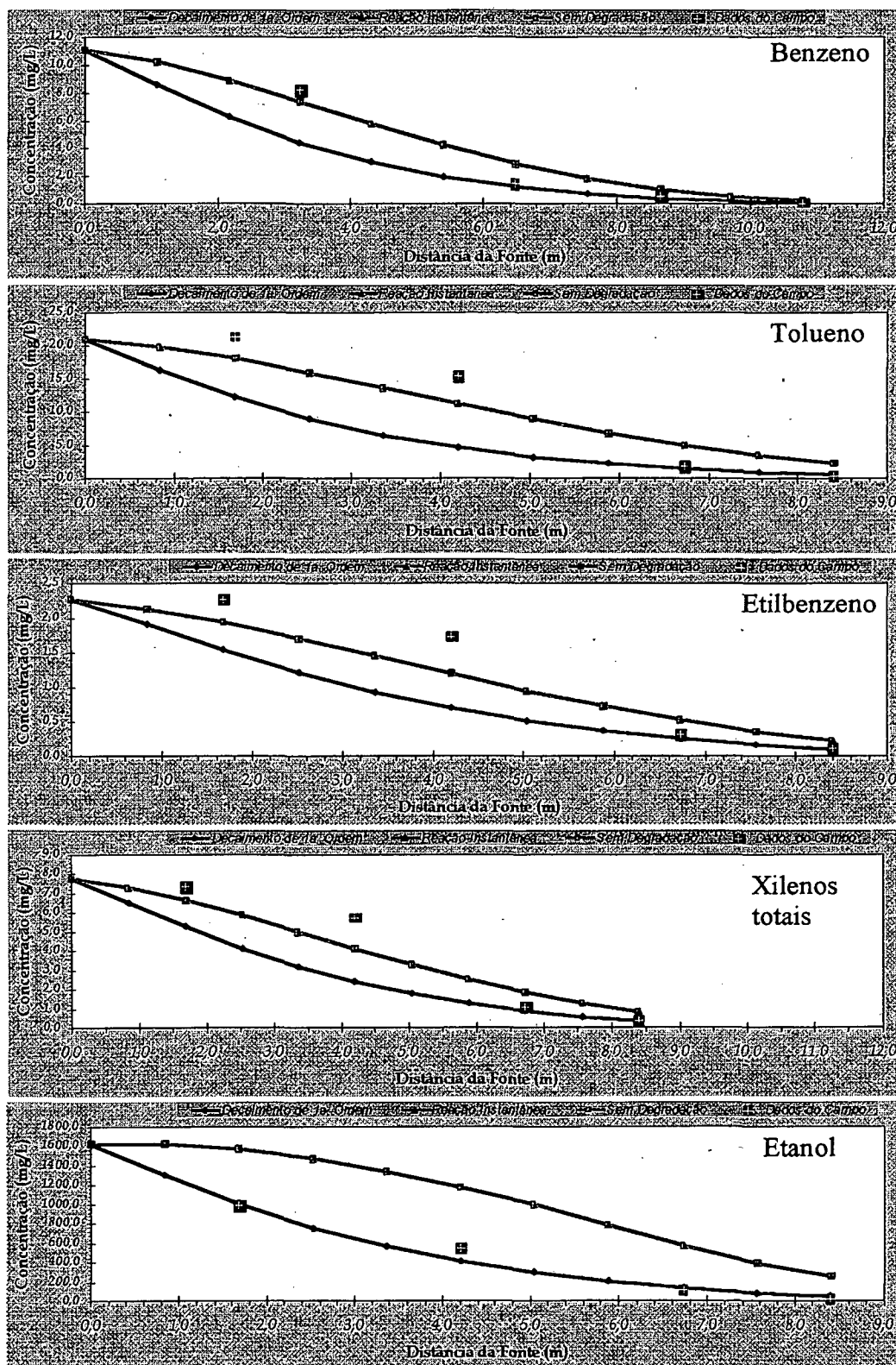


FIGURA 4.15 – Ajuste das curvas de decaimento de primeira ordem aos dados de campo.

#### 4.5 Comparação dos Métodos para Determinação dos Coeficientes de Biodegradação ( $\lambda$ ) de campo

A comparação entre os quatro métodos de decaimento de primeira ordem para determinação da taxa de biodegradação, revelou as vantagens e desvantagens de cada método, como mostra a Tabela 4.12. A correção com o trimetilbenzeno (TMB) e o modelo Bioscreen são os únicos métodos que podem ser usados em plumas em regime transiente ou estacionário. Entretanto, a correção com o trimetilbenzeno não é adequado quando este composto é degradado. O método de Buscheck e Alcantar pode ser aplicado somente em plumas em estado estacionário. Além disso, apresenta limitações na distinção da biodegradação e dispersão. O método do fluxo de massa também se torna limitado para pluma em regime transiente, além de não incorporar o fluxo dispersivo de massa, o que leva a valores de  $\lambda$  que não são adequados ao regime de transporte dos contaminantes. Os resultados dos cálculos da taxa de biodegradação dos compostos BTEX e etanol, obtidos por cada um dos quatro métodos empregados neste estudo, são apresentados na Tabela 4.13 e 4.14.

TABELA 4.12 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DE MÉTODOS UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE BIODEGRADAÇÃO DE CAMPO

Método	Vantagens	Desvantagens
<b>Traçador (Correção com Trimetilbenzeno)</b>	Pode ser usado em plumas em regime transiente ou em estado estacionário	O trimetilbenzeno pode ser degradado, resultando em valores de $\lambda$ que não correspondem a realidade.
<b>Buscheck e Alcantar</b>	Apresenta uma medida direta de $\lambda$ . Não requer monitoramento extensivo.	Aplicável somente em plumas em estado estacionário para uma liberação de contaminante contínua. Pode-se superestimar valores de $\lambda$ em função da dispersão do contaminante.
<b>Fluxo de Massa</b>	Tem boa precisão quando a liberação do contaminante é em pulso ou para uma pluma em diminuição	Não é aplicável em plumas em regime transiente. Requer muitos poços de monitoramento. Valores de $\lambda$ podem ser confundidos com a dispersão.
<b>Modelos Matemáticos</b>	Distinguem $\lambda$ dos demais processos de decaimento. Consideram todas as interações entre a biodegradação e os processos de transporte. Não necessita que a pluma esteja em estado estacionário.	Exigem sensibilidade para calibração do modelo. Algumas condições de contorno podem comprometer os resultados.

TABELA 4.13 – VALORES DOS COEFICIENTES DE BIODEGRADAÇÃO OBTIDOS PELOS MÉTODOS DE CAMPO CONSIDERANDO O EFEITO DO RETARDO

Composto	Correção com TMB		Buscheck e Alcantar		Fluxo de Massa		Modelo Bioscreen	
	$\lambda$ (ano <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (ano)	$\lambda$ (ano <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (ano)	$\lambda$ (ano <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (ano)	$\lambda$ (ano <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (ano)
Benzeno	1,09	0,63	1,24	0,56	1,61	0,43	Não foi possível calibrar o modelo para $R>1$	
Tolueno	1,20	0,58	1,35	0,51	1,50	0,46		
Etilbenzeno	0,51	1,36	0,51	1,36	0,66	1,06		
Xilenos totais	0,58	1,19	0,58	1,19	0,80	0,86		
Etanol	-	-	-	-	-	-		

TABELA 4.14 – VALORES DOS COEFICIENTES DE BIODEGRADAÇÃO OBTIDOS PELOS MÉTODOS DE CAMPO DESPREZANDO O EFEITO DO RETARDO

Composto	Correção com TMB		Buscheck e Alcantar		Fluxo de Massa		Modelo Bioscreen	
	$\lambda$ (ano <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (ano)	$\lambda$ (ano <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (ano)	$\lambda$ (ano <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (ano)	$\lambda$ (ano <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (ano)
Benzeno	1,57	0,44	1,75	0,40	2,22	0,31	0,69	1,00
Tolueno	2,37	0,29	2,63	0,26	2,95	0,23	0,99	0,70
Etilbenzeno	1,68	0,41	1,72	0,40	2,99	0,23	0,58	1,20
Xilenos totais	1,72	0,40	1,75	0,40	2,48	0,28	0,58	1,20
Etanol	-	-	2,37	0,29	3,29	0,21	1,15	0,60

Os coeficientes de biodegradação ( $\lambda$ ) dos compostos BTX (benzeno, tolueno e xilenos) da Tabela 4.14 foram comparados com os valores de coeficientes de biodegradação obtidos pela análise de 79 locais contaminados nos Estados Unidos (Figura 4.16). O resultado desta comparação mostra que os valores de  $\lambda$  calculados neste trabalho (Tabela 4.14) estão dentro da faixa de 0,00 e 0,10 dia<sup>-1</sup> (0,00 a 36,5 ano<sup>-1</sup>) determinados por LOVANH et al. (1999). Entretanto, os valores de  $\lambda$  calculados obtidos no presente estudo (entre 0,30 e 3,0 ano<sup>-1</sup>) são menores que os valores médios apresentados na Figura 4.16 (0,0112 dia<sup>-1</sup> = 4,09 ano<sup>-1</sup>), o que pode ser justificado pela presença do etanol na gasolina. O etanol é o substrato que é degradado por primeiro em

relação aos BTEX, podendo levar a diminuição dos coeficientes de biodegradação dos compostos monoaromáticos.

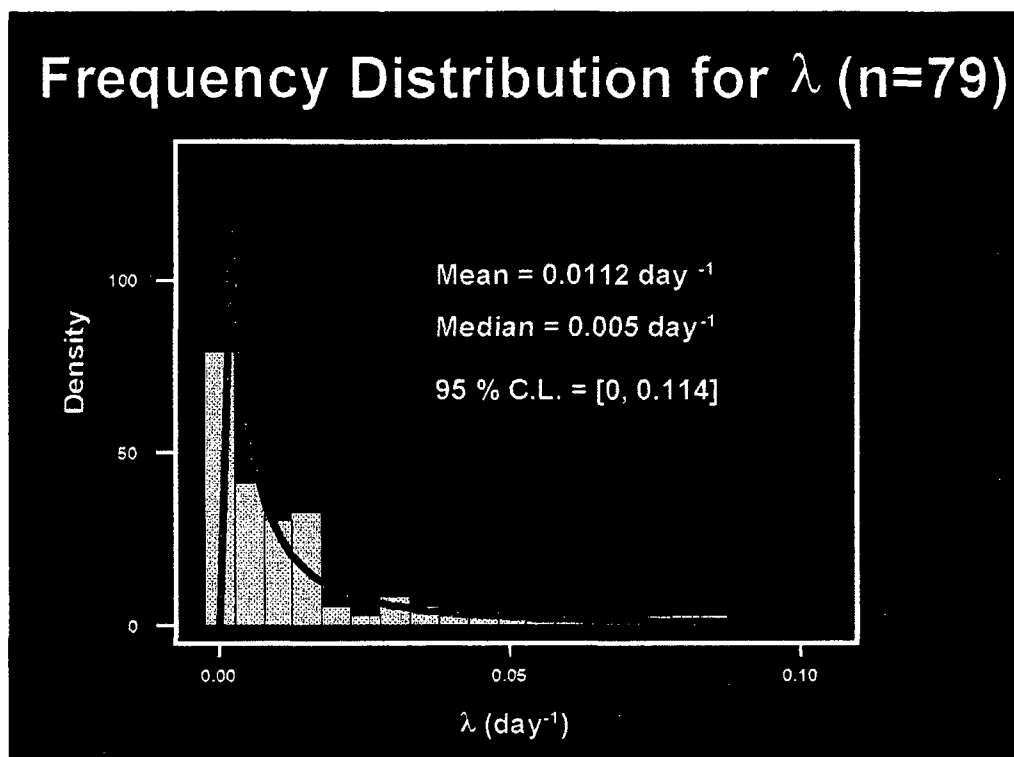


FIGURA 4.16 – Distribuição de frequência do coeficiente de biodegradação ( $\lambda$ ) para compostos BTX totais em 79 locais contaminados nos Estados Unidos.

FONTE – LOVANH et al. (1999).

## CAPÍTULO V

### 5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

#### 5.1 Conclusões

O trabalho aqui proposto abordou o estudo das diferentes metodologias para avaliar os coeficientes cinéticos de decaimento de primeira ordem dos contaminantes BTEX e etanol dissolvidos nas águas subterrâneas.

A análise do comportamento das plumas de BTEX e etanol através do método estatístico de Mann-Kendall e do método gráfico revelou que os contaminantes têm um regime de fluxo transiente. As plumas de BTEX continuam avançando no sentido do fluxo da água subterrânea, e os fluxos de massa aumentando. Isto demonstra que dentre os processos de decaimento das concentrações, as taxas de advecção, dispersão e sorção ainda são maiores que as taxas de biodegradação. Já o etanol apresentou uma redução no fluxo de massa na oitava amostragem de dados e seu comprimento de pluma foi reduzido de 10,8 para 8,4 m. Esta redução de massa e o encolhimento da pluma mostram que a taxa de biodegradação do etanol é maior que as taxas de decaimento devido aos fenômenos de transporte de massa (advecção, dispersão e sorção).

Os métodos empregados na determinação dos coeficientes de biodegradação ( $\lambda$ ), considerando decaimento de primeira ordem, foram: correção com trimetilbenzeno, Buscheck e Alcantar, fluxo de massa e o modelo matemático Bioscreen. Através destes métodos tentou-se diferenciar a biodegradação dos demais processos envolvidos no

decaimento das concentrações, pois a biodegradação é o único processo que causa a redução de massa dos contaminantes. Além disso, a contribuição da dispersão no decaimento das concentrações é variável, apresentando maior influência somente nos primeiros anos da contaminação (SORENSEN et al., 2000). Com a aplicação do método da correção com o trimetilbenzeno foi possível distinguir a biodegradação dos demais processos de atenuação (advecção, dispersão e sorção), independente das plumas estarem em regime transiente. A análise dos dados de concentração do trimetilbenzeno mostrou que este composto foi degradado, o que torna limitante a aplicação desta técnica, levando a valores de  $\lambda$  que não correspondem a realidade. O método do fluxo de massa apresentou-se mais eficiente na determinação do coeficiente de decaimento de primeira ordem (que considera a taxa de biodegradação e a taxa de transporte) em relação aos demais métodos que apenas utilizaram os dados da linha central da pluma. Porém, este modelo foi limitado na determinação de  $\lambda$ , não permitindo a distinção entre a dispersão longitudinal e a biodegradação. O método de Buscheck e Alcantar e o modelo Bioscreen são baseados na solução analítica do modelo unidimensional do transporte de contaminantes, mas o primeiro só pode ser utilizado para plumas em estado estacionário. Como as plumas de BTEX e etanol apresentaram comportamento transiente, o modelo de Buscheck e Alcantar não apresentou resultados que se adequassem a realidade. Os resultados obtidos através de simulações no modelo Bioscreen representam valores de coeficientes de biodegradação, independentemente de outros processos (advecção, dispersão e sorção) que corroboram para o decaimento das concentrações. Uma melhor estimativa destes coeficientes de decaimento poderia ser obtida se o período de amostragem de dados fosse maior, até que as plumas de BTEX e etanol estivessem em estado estacionário.

Como a velocidade dos contaminantes influencia diretamente a cinética de decaimento de primeira ordem, todos os coeficientes de biodegradação foram calculados considerando as velocidades com e sem a influência do retardo. Portanto, os coeficientes de biodegradação obtidos pelos métodos de campo que melhor traduzem o processo de biodegradação são os que desprezam o efeito do retardo dos contaminantes.

Os coeficientes de biodegradação dos compostos BTEX e etanol foram determinados considerando que:

- a) o modelo Bioscreen, em análise conceitual, foi o único método que efetivamente conseguiu discernir a biodegradação dos demais processos de atenuação (advecção, dispersão e sorção);
- b) o modelo de transporte de contaminantes (no caso o Bioscreen) permitiu a avaliação das plumas independentemente se estas estavam ou não em estado estacionário;
- c) o solo da área experimental é constituído de areia fina uniforme e de baixo teor de matéria orgânica e;
- d) a velocidade dos contaminantes é igual a velocidade de fluxo da água subterrânea ( $R=1$ );

Desta forma, os coeficientes de biodegradação de campo ( $\lambda$ ), são apresentados em ordem crescente de meia vida:

- etanol:  $\lambda = 1,15 \text{ ano}^{-1}$  e  $t_{1/2} = 0,60 \text{ ano}$ ;
- tolueno:  $\lambda = 0,99 \text{ ano}^{-1}$  e  $t_{1/2} = 0,70 \text{ ano}$ ;
- benzeno:  $\lambda = 0,69 \text{ ano}^{-1}$  e  $t_{1/2} = 1,00 \text{ ano}$ ;
- etilbenzeno:  $\lambda = 0,58 \text{ ano}^{-1}$  e  $t_{1/2} = 1,20 \text{ ano}$ ;
- xilenos totais:  $\lambda = 0,58 \text{ ano}^{-1}$  e  $t_{1/2} = 1,20 \text{ ano}$ ;

No entanto, deve-se destacar que o modelo utilizado é limitado pois não considera as interferências da presença do etanol na degradação dos compostos BTEX.

## 5.1 Recomendações

Para que se possa conhecer mais detalhadamente a cinética de degradação dos BTEX e etanol é de grande importância que se continue o monitoramento da pluma de gasolina na área experimental Ressacada seguida de novas avaliações com o uso de modelos de transporte e transformação.



Recomenda-se a construção de um banco de dados de taxas de biodegradação para aquíferos com diferentes características baseado em estudos aplicados em casos reais de derramamentos.

É necessária a construção de um modelo de fácil utilização (como o Bioscreen) que considere as peculiaridades do combustível brasileiro, para simular o transporte e transformação dos hidrocarbonetos do petróleo.

## CAPÍTULO VI

### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ, P.J.J.; ANID P.J.; T.M. VOGEL. Kinetics of Aerobic Biodegradation of Benzene and Toluene In Sandy Aquifer Material. **Biodegradation**, n.2, p.43-51, 1991.

ALEXANDER, M. **Biodegradatin and Bioremediation**. Academic Press, San Diego, California, 1994, 302 p.

AMERICAN PUBLIC HEALT ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater 18<sup>th</sup> Edition**. Washington, DC. 1992, p. 4-1 a 4-5.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **1995 Annual Book of ASTM Standards: Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites** (designation: E 1739-95). Philadelphia, PA, n. 11.04, p. 875-917, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **1998 Annual Book of ASTM Standards: Standard Guide for Remediation of Ground Water by Natural Attenuation at Petroleum Release Sites** (designation: E 1943-98). West Conshohocken, PA, n. 11.04, p. 875-917.

ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DE RECURSOS HÍDRICOS (APRH). **Congresso da Água Ano 2000**. Disponível em <<http://www.aprh.pt/AguaSubt2.htm>>. Acesso em: 28 dezembro 2000.

BEDIENT, P. B.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C.J. **Ground water contamination: transport and remediation**. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1994. 542p.

BORDEN, R. C. Natural Bioremediation of Hydrocarbon-Contaminated Ground Water. In: Matthews, J. E. **Handbook of Bioremediation**. New York: CRC Press, Inc., 1994, p.177 – 183.

BORDEN, R.C., GOMEZ, C. A.; BECKER, M.T. Natural Bioremediation of a Gasoline Spill.. **Hydrocarbon Bioremediation**. New York: Lewis Publishers, 1994. p. 290-295

BORDEN, R. C.; BEDIENT, P. B. Transport of Dissolved Hydrocarbons Influenced by Oxygen-Limited Biodegradation: 1. Theoretical Development. **Water Resources Research**, v.13, p. 1973-1982, 1986.

BORDEN, R. C.; DANIEL, R. A.; LEBRUN, L. E.; DAVIS, C. W. Intrinsic Biodegradation of MTBE and BTEX in a Gasoline-Contaminated aquifer. **Water Resources Research**, v. 33, n. 5, p.1105-1115, 1997.

BRATEBERG, D. & HOPKINS, L. Risk Based Corrective Action and Risk Assessment Procedures in the United States: a 1995 Survey. Proceedings of the 1995 Petroleum Hydrocarbon and Organic Chemical in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration Conference, Houston, Texas. 1995, p. 25-31.

BUSCHECK, T.E.; ALCANTAR, C.M. Regression Techniques and Analytical Solutions to Demonstrate Intrinsic Bioremediation. In: Proceeding of the Battele International Symposium on In Situ and On-Site, 1995, Columbus, OH: Battele Press. p. 109-116.

CARMO A. M.; LAKHWINDER S. H.; MICHAEL L. T. Sorption of Hydrophobic Organic Compounds by Soil Materials: Application of Unit Equivalent Freundlich Coefficients. **Environmental Science & Technology**, v.34, n.20, p. 4363-4369, 2000.

CHAPELLE, F.H. **Groundwater microbiology & geochemistry**. New York, NY: J. Wiley & Sons, Inc. 1993. 424p.

CHAPRA S. C. **Surface water-quality modeling**. McGraw-Hill Companies, Inc., New York, NY, 1997. 844p.

CHIANG, C.Y.; SALANITRO, J.P.; CHAI, E.Y. ET AL. Aerobic biodegradation of benzene, toluene, and xylene in a sandy aquifer – data analysis and computer modeling. **Ground Water**, v. 27, n. 6, p. 823-834, nov./dec. 1989

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Uso das águas subterrâneas para abastecimento público no estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 1997. 48 p.

CORSEUIL, H. X.; MARTINS, M. D. M. Contaminação das Águas Subterrâneas por Derramamentos de Gasolina: O Problema é Grave? **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 2, n. 2, Abr./jun. 1997.

CORSEUIL, H. X.; WEBER, W. J. Inoculation of contaminated soils with enriched indigenous microbes to enhance bioremediation rates. **Water Research**, v. 28, n. 6, p. 1407-1414, 1994.

CORSEUIL, H. X. **Enhanced Degradation Of Monoaromatic Hydrocarbons in Sandy Aquifer Materials by Microbial Inoculation Using Biologically Active Carbon Reactors**. Michigan, 1992. 181f. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade de Michigan.

CORSEUIL, H. X. **Biorremediação Natural de Aquíferos Contaminados por Derramamentos de Gasolina: Experimento de Liberação Controlada de Gasolina e Etanol na Ressacada**. Florianópolis: UFSC, 1999. v. 4 (Relatório de Atividades, UFSC / CENPES / PETROBRAS).

CORSEUIL, H. X. **Biorremediação Natural de Aquíferos Contaminados por Derramamentos de Gasolina: Experimento de Liberação Controlada de Gasolina e Etanol na Ressacada**. Florianópolis: UFSC, 2000. (3º. Relatório de Atividades, UFSC / CENPES / PETROBRAS).

DOMENICO, P.A. AND F.W. SCHWARTZ (1998). **Physical and Chemical Hydrogeology**. 2<sup>nd</sup>, New York, NY: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1998. 506p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Test Methods for evaluating solid waste physical/chemical methods**. SW-846. Office of Solid Waste and the National Technical Information Service (NTIS). May 1996. CD-ROM.

FERNANDES, M. **Influência do Etanol na Solubilidade de Hidrocarbonetos Monoaromáticos em Aquíferos Contaminados por Gasolina**. 1997. 115p.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.

FERNANDES, M.; CORSEUIL, H. X. **Contaminação de Águas Subterrâneas por Derramamento de Gasolina: Efeito Cossolvência**. In: 3º. Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (SIBESA), Gramado, Junho 1996.

FETER, C. W. **Applied hydrogeology**. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1994. 691p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.

FINOTTI, A. R. **Estudo da Aplicabilidade do Modelo da Ação Corretiva Baseada no Risco (RBCA) em Contaminações Subterrâneas com Gasolina e Etanol**. 1997. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina..

GELHAR, L.W.; WELTY C.; REHFELDT K.R. **A Critical Review of Data on Field-Scale Dispersion in Aquifers**. **Water Resources Research**, v.28, n. 7, p. 1955-1974, 1992.

GOUDAR, C.T.; STREVETT, K.A. Estimating In-Situ Monod Biodegradation Parameters Using a Novel Explicit Solution of a One-Dimensional Contaminant Transport Equation. **Ground Water**, v. 38, n. 6, p. 894-898, 2000.

HOWARD, P.H. **Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals- Volume II Solvents**. Lewis Publishers, New York, NY, 1990.

KAO, C. M.; WANG, C. C. Control of BTEX Migration by Intrinsic Bioremediation at a Gasoline Spill Site. **Water Research**, v. 34, n. 13, p. 3413-3423, 2000.

Lovanh, N., Y.-K. Zhang, and P.J.J. Alvarez . **Statistics and effect of first-order biodegradation rate coefficient on intrinsic remediation of groundwater contamination.**, Proc. 6th International Petroleum Environmental Conference, Houston, TX, October, 1999

LYMAN, W.J.; REIDY, P.J.; LEVY, B. **Mobility and degradation of organic contaminants in subsurface environments**. Michigan: C. K. Smoley, 1992. 395 p.

MACKAY, D.M.; ROBERTS, P.V.; CHERRY, J. A. Transport of organic contaminants in groundwater. **Environmental Science & Technology**, v.19, n. 5, p. 384-392, 1985.

MCNABB, W. W.; DOOHER, B. P. A Critique of a Stead-State Analytical Method for Estimating Contaminant Degradation Rates. **Ground Water**, v.36, n. 6, p. 983-987.

MERCHUK, J.C. AND J.A. ANSEJO. "The Monod Equation and Mass Transfer." **Biotechnology and Bioengineering**; n.45, p.91-94, 1995.

NATIONAL PARK SERVICE (NPS). **Environmental Contaminants Encyclopedia: Gasoline, General Entry**. NPS, Water Resources Divisions, Water Operations Branch. Fort Collins, Colorado, 1997, 66p.

NEWMAN, S. P. Universal scaling of hydraulic conductivities and dispersivities in geologic media. **Water Resources Research**, v. 26, n. 8, p. 1749-1758, 1990.

NEWELL, C.J., K.R. MCLEOD, J.R. GONZALES, AND J.T. WILSON. **BIOSCREEN version 1.3 user's manual**: Natural Attenuation Decision Support System. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. EPA, Cincinnati, OH. 1996.

NIELSEN, P.H., P.L. BJERG, P. NIELSEN, P. SMITH, AND T.H. CHRISTENSEN. In situ and laboratory determined first-order rate constants of specific organic compounds in an aerobic aquifer. **Environmental Science & Technology**, n.30, p.31-37, 1996.

PICKENS, J.F.; GRISAK G.E. Scale-Dependent Dispersion in a Stratified Granular Aquifer. **Water Resources Research**, v. 17, n. 4, p.1191-1211, 1981.

RASHID M.; KALUARACHCHI. A simplified numerical algorithm for oxygen- and nitrate-based biodegradation of hydrocarbons using Monod expression. **Journal of Contaminant Hydrology**. v.40, p.53-57, 1999.

RAFAI, H.S.; NEWELL, C. J.; GONZALES, J. R.; DENDROU, S.; KENNEDY, L.; WILSON, J. T. **BIOPLUM III version 1.0 user's manual**: Natural Attenuation Decision Support System. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. EPA, Cincinnati, OH. 1998.

RIFAI, H.S.; BORDEN R.C.; WILSON J.T.; WARD C.H. Intrinsic bioattenuation for subsurface restoration. In: Intrinsic Bioremediation. Hincsee, R.E. et al. (eds.). Battelle Press: Columbus, OH

RISER-ROBERTS, E. **Bioremediation of Petroleum Contaminated Sites**. Boca Raton, FL: C. K. Smoley, Inc. 1992. 408 p.

SCHIRMER, M.; BUTLER, B. J.; ROY J. W.; FRIND E. O.; BARKER, J. F. A relative-least-squares technique to determine unique Monod kinetic parameters of BTEX compounds using batch experiments. **Journal of Contaminant Hydrology**, n.37, p.69-89, 1999.

SCHNEIDER, M. R. **Estudo do movimento da água subterrânea em um aquífero**. Florianópolis, 1999. 36f.. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina.

SCHNOOR, J. L. **Environmental modeling: fate and transport of pollutants in water, air and soil**. 1ª Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1995. 684p.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**. 1ª Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1993. 681p.

SORENSEN JR, K. S.; PETERSON, L. N.; HINCHEE, R.E.; ELY, R. L. An Evaluation of Aerobic Trichloroethene Attenuation Using First-Order Rate Estimation. **Bioremediation Journal**, v. 4, n. 4, p. 337-357.

SUAREZ M. P.; RIFAI H. S. Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater. **Bioremediation Journal**, v.3, n.4, p.337-362, dez. 1999.

WEBER Jr, W.J.; MCGINLEY, P. M.; LYNN, E. K. Sorption Phenomena in Subsurface Systems: Concepts, Models and Effects on Contaminant Fate and Transport. **Water Research**, v. 25, n. 5, pp. 499-528, 1991.

WIEDEMEIER, T.H.; WILSON, J.T.; KAMPBELL, D.H. et al. **Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater**. Texas: Brooks AFB, v. 1, 1995.

WIEDEMEIER, T.H.; SWANSON, M. A.; WILSON, J. T.; KAMPBELL, D. H.; MILLER, R. N.; HANSEN, J. E. Approximation of Biodegradation Rate Constants for Monoaromatic Hydrocarbons (BTEX) in Ground Water. **Ground Water Monitoring and Remediation**, v. 16, pp. 186-194, 1996.

WISCOSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES. **Interim guidance on natural attenuation for Petroleum Releases**. PUB-BR-614, Madison, WI. 1999. 103 p.

YOUNG L. Y.; GERNIGLIA C. E. **Microbial transformation and degradation of toxic organic chemicals**. New York, NY: Wiley-Liss, Inc., 1995. 654p.

## **ANEXO**

Dados de concentração de BTEX, etanol e brometo de potássio obtidos através do monitoramento da área experimental no período de dezembro de 1998 a novembro de 2000.



TABELA I - CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NA DA 1ª AMOSTRAGEM DE DADOS REALIZADA EM DEZEMBRO/1998

Amostra	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	<i>m,p</i> - Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)
p1 n= 1,0	n.a.	<1	54,0	<1	<1	<1	54,0
p1 n= 2,0	n.a.	<1	<1	<1	<1	<1	<1
p1 n= 2,5	n.a.	<1	<1	<1	<1	<1	<1
p1 n= 3,5	n.a.	<1	<1	<1	<1	<1	<1
p1 n= 4,5	n.a.	<1	<1	<1	<1	<1	<1
p2 n=1,0	n.a.	<1	2,5	<1	<1	<1	2,5
p2 n= 2,0	n.a.	<1	13,0	<1	<1	<1	13,0
p2 n= 2,5	n.a.	<1	6,9	<1	<1	<1	6,9
p2 n= 3,5	n.a.	<1	5,7	<1	<1	<1	5,7
p2 n= 4,5	n.a.	<1	6,1	<1	<1	<1	6,1
p3 n= 1,0	n.a.	2,6	16,0	<1	<1	<1	18,6
p3 n= 4,5	n.a.	2,7	2,7	3,8	1,2	16,0	26,4
p4 n= 1,0	n.a.	<1	11,0	<1	<1	<1	11,0
p4 n= 2,0	n.a.	<1	<1	<1	<1	<1	<1
p4 n= 2,5	n.a.	<1	<1	<1	<1	<1	<1
p4 n= 3,5	n.a.	<1	1,0	<1	<1	<1	1,0
p4 n= 4,5	n.a.	<1	<1	<1	<1	<1	<1
p5 n= 1,0	n.a.	14,0	41,0	<1	1,2	1,1	57,3
p5 n= 2,0	n.a.	<1	2,5	<1	<1	<1	2,5
p5 n= 2,5	n.a.	<1	2,4	<1	<1	<1	2,4
p5 n= 3,5	n.a.	<1	3,4	<1	<1	<1	3,4
p5 n= 4,5	n.a.	<1	4,1	<1	<1	<1	4,1
p6 n= 1,0	n.a.	<1	56,0	<1	<1	<1	56,0
p6 n= 2,0	n.a.	<1	6,6	<1	<1	<1	6,6
p6 n= 2,5	n.a.	1,4	4,4	<1	<1	<1	5,8
p6 n= 3,5	n.a.	<1	2,8	<1	<1	<1	2,8
p6 n= 4,5	n.a.	<1	7,8	<1	1,2	1,1	10,1
p7 n=1,0	n.a.	<1	5,1	<1	<1	<1	5,1
p7 n=2,0	n.a.	<1	2,6	<1	<1	<1	2,6
p7 n=2,5	n.a.	<1	1,9	<1	<1	<1	1,9
p7 n=3,5	n.a.	<1	1,9	<1	<1	<1	1,9
p7 n=4,5	n.a.	<1	2,1	<1	<1	<1	2,1

FONTE: CORSEUIL, 1999.

LEGENDA: n.a. – não avaliado n.d. – não detectado.

TABELA II - CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NA DA 2ª AMOSTRAGEM DE DADOS REALIZADA EM JANEIRO/1999

Amostra	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	<i>m,p</i> - Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)
p1 n= 1,0	1,4	55,1	78,2	<10	<10	<10	133,3
p1 n= 2,0	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p1 n= 2,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p1 n= 3,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p1 n= 4,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p2 n= 2,0	<1	<10	26,3	<10	<10	<10	26,3
p2 n= 2,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p2 n= 3,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p2 n= 4,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p3 n= 1,0	1,2	187,0	187,0	<10	29,4	<10	403,4
p3 n= 2,0	<1	26,9	31,1	<10	<10	<10	58,0
p3 n= 2,5	<1	14,5	<10	<10	<10	<10	14,5
p3 n= 3,5	<1	15,2	21,3	<10	<10	<10	36,5
p3 n= 4,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p4 n= 1,0	123,5	1425,0	1875,0	141,0	510,0	137,0	4088,0
p4 n= 2,0	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p4 n= 2,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p4 n= 3,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p4 n= 4,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p5 n= 2,0	2,1	69,8	122,0	<10	38,0	<10	229,8
p5 n= 2,5	2,3	52,6	113,0	<10	31,9	<10	197,5
p5 n= 3,5	1,5	54,3	103,0	<10	26,9	<10	184,2
p5 n= 4,5	2,4	63,2	124,0	<10	35,0	<10	222,2
p6 n= 1,0	126,8	948,0	1158,0	98,7	610,0	173,0	3023,7
p6 n= 2,0	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p6 n= 2,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p6 n= 3,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p6 n= 4,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p7 n= 2,0	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p7 n= 2,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p7 n= 3,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p7 n= 4,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p8 n= 1,0	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p8 n= 2,0	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p8 n= 2,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p8 n= 3,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p9 n= 1,0	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p9 n= 2,0	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p9 n= 2,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p9 n= 3,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p10 n= 2,0	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p10 n= 2,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p10 n= 3,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p10 n= 4,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p11 n= 1,0	<1	<10	17,5	<10	<10	<10	< 10
p11 n= 2,0	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p11 n= 2,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p11 n= 3,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p12 n= 1,0	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p12 n= 2,0	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10

Continuação

Amostra	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	<i>m,p</i> - Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)
p12 n= 2,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p12 n= 3,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10
p12 n= 4,5	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10

FONTE: CORSEUIL, 1999.

LEGENDA: n.a. – não avaliado    n.d. – não detectado.

TABELA III - CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NA DA 3ª AMOSTRAGEM DE DADOS REALIZADA EM MARÇO/1999

Amostra	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	<i>m,p</i> -Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)
p1 n= 2,0	nd	4,2	4,1	<1	1,2	<1	9,5
p1 n= 2,5	nd	1,5	2,3	<1	1,1	<1	3,8
p1 n= 3,5	nd	1,4	2,4	<1	1,1	<1	3,8
p1 n= 4,5	nd	1,4	2,7	<1	1,1	<1	5,2
p2 n= 2,0	nd	12	32	<1	1,1	<1	45,1
p2 n= 2,5	nd	1,5	11	<1	<1	<1	12,5
p2 n= 3,5	nd	1,1	11	<1	<1	<1	12,1
p2 n= 4,5	nd	1,4	11	<1	<1	<1	15,4
p3 n= 2,0	nd	6,4	11	<1	3,7	1,7	11,8
p3 n= 2,5	nd	6,5	11	<1	3,6	1,6	11,7
p3 n= 3,5	nd	7,4	14	1,2	5,8	2,4	30,8
p3 n= 4,5	nd	7,0	12	1,2	5,1	2,2	27,5
p4 n= 1,0	76,6	1241	1784	190	689	240	4144,0
p4 n= 2,0	nd	4,6	10	2,7	6,4	3,7	27,4
p4 n= 2,5	nd	4,4	9,2	1,7	3,1	1,6	20,0
p4 n= 3,5	nd	4,4	8,9	1,4	2,9	1,3	18,9
p4 n= 4,5	nd	4,7	9,9	1,2	2,9	1,2	19,9
p5 n= 2,0	5,5	62	153	10	35	20	280,0
p5 n= 2,5	5,7	63	157	11	36	20	287
p5 n= 3,5	5,2	68	151	9,8	32	18	278,80
p5 n= 4,5	5,1	63	148	9,7	33	19	272,7
p6 n= 1,0	6,9	504	522	30	142	63	1261
p6 n= 2,0	nd	2,3	5,7	<1	1,8	1,0	10,8
p6 n= 2,5	nd	2,6	7,7	<1	2,5	1,2	14
p6 n= 3,5	nd	4,3	12	1,3	4,7	1,8	24,1
p6 n= 4,5	nd	3,9	9,6	1,3	4,4	1,6	20,8
p7 n= 2,0	nd	<1	1,5	<1	<1	<1	1,5
p7 n= 2,5	nd	1,3	1,5	nd	<1	nd	2,8
p7 n= 3,5	nd	1,2	1,6	<1	<1	<1	2,8
p7 n= 4,5	nd	1,2	1,6	<1	<1	<1	2,8
p8 n= 1,0	nd	1,4	2,3	<1	1,6	1,0	6,3
p8 n= 2,0	nd	1,1	1,6	<1	<1	<1	2,7
p8 n= 2,5	nd	1,1	1,6	<1	<1	<1	2,7
p8 n= 3,5	nd	1,3	1,7	<1	<1	<1	3
p9 n= 2,0	nd	1,4	2,0	<1	1,2	<1	4,6
p9 n= 3,5	nd	1,3	1,9	<1	1,1	<1	4,3
p9 n= 4,5	nd	1,3	1,7	<1	<1	<1	3
p10 n= 2,0	nd	1,1	1,5	<1	<1	<1	2,6
p10 n= 2,5	nd	1,1	1,5	<1	<1	<1	2,6
p10 n= 3,5	nd	1,1	1,6	nd	<1	<1	2,7
p10 n= 4,5	nd	1,1	1,6	<1	<1	<1	2,7
p11 n= 2,0	nd	1,2	261	<1	<1	<1	262,2
p11 n= 2,5	nd	1,1	5,2	<1	<1	<1	6,3
p11 n= 3,5	nd	1,1	5,8	<1	<1	<1	6,9
p11 n= 4,5	nd	1,1	4,8	<1	<1	<1	5,9

## Continuação

Amostra	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	<i>m,p</i> -Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)
p12 n= 2,0	nd	1,1	1,4	<1	<1	<1	2,5
p12 n= 2,5	nd	<1	1,4	nd	<1	<1	1,4
p12 n= 3,5	nd	1,1	1,4	<1	<1	<1	2,5
p12 n= 4,5	nd	1,1	1,4	<1	<1	<1	2,5

FONTE: CORSEUIL, 1999.

LEGENDA: n.a. – não avaliado    n.d. – não detectado.

TABELA IV - CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NA DA 4ª AMOSTRAGEM DE DADOS REALIZADA EM MAIO/1999

Amostra	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	<i>m,p</i> - Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)
p1 n= 2,0	25,0	53,7	64,6	<10	<10	<10	118,3
p1 n= 2,5	<1	Nd	nd	nd	nd	nd	nd
p1 n= 3,5	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd
p1 n= 4,5	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd
p2 n= 2,0	59,1	<10	23,6	nd	nd	nd	23,6
p2 n= 2,5	nd	Nd	<10	nd	nd	nd	<10
p2 n= 3,5	nd	Nd	<10	nd	nd	nd	<10
p2 n= 4,5	nd	Nd	<10	nd	nd	nd	<10
p3 n= 2,0	nd	<10	nd	nd	nd	nd	<10
p3 n= 2,5	nd	Nd	<10	nd	nd	nd	<10
p3 n= 3,5	nd	<10	<10	nd	nd	nd	<10
p3 n= 4,5	nd	<10	<10	nd	nd	nd	<10
p4 n= 1,0	48,5	1027,4	1354,6	124,5	250,3	217,4	2974,2
p4 n= 2,0	83,1	105,4	118,4	<10	10,3	<10	234,1
p4 n= 2,5	nd	<10	<10	nd	nd	nd	nd
p4 n= 3,5	3,1	<10	27,3	<10	<10	<10	27,3
p4 n= 4,5	nd	<10	<10	nd	nd	nd	nd
p5 n= 2,0	5,0	46,1	49,7	<10	<10	<10	95,8
p5 n= 2,5	1,2	<10	30,9	<10	<10	<10	30,9
p5 n= 3,5	<1	<10	24,1	nd	<10	<10	24,1
p5 n= 4,5	<1	<10	23,4	nd	<10	<10	23,4
p6 n= 1,0	21,2	253,3	290,2	19,2	48,1	37,4	648,2
p6 n= 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p6 n= 2,5	nd	nd	<10	nd	nd	nd	<10
p6 n= 3,5	nd	<10	<10	nd	nd	nd	<10
p6 n= 4,5	nd	nd	<10	nd	nd	nd	<10
p7 n= 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p7 n= 2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p7 n= 3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p7 n= 4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8 n= 1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8 n= 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8 n= 2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8 n= 3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p9 n= 1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p9 n= 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p9 n= 2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p9 n= 3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10 n= 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10 n= 2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10 n= 3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10 n= 4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11 n= 2,0	nd	nd	16,1	nd	nd	nd	16,1
p11 n= 2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11 n= 3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11 n= 4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p12 n= 1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p12 n= 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p12 n= 2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Continuação

Amostra	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	<i>m,p</i> - Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)
p12 n= 3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p12 n= 4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p13 n= 1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p14 n= 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p15 n= 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p16 n= 2,0	nd	<10	nd	nd	nd	nd	<10
p17 n= 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

FONTE: CORSEUIL, 1999.

LEGENDA: n.a. – não avaliado    n.d. – não detectado.

TABELA V - CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NA DA 5ª AMOSTRAGEM DE DADOS REALIZADA EM AGOSTO/1999

Amostra	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	<i>m,p</i> - Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)
p1 n=1,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p1 n= 2,0	nd	38	29	nd.	nd	nd	67
p1 n= 2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p1 n= 3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p1 n= 4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p2 n= 2,0	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
p2 n= 2,5	nd	88	87	nd	10	nd	185
p2 n= 3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p2 n= 4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3 n= 1,0	nd	91	31	nd	14	nd	136
p3 n= 2,0	nd	48	46	nd	nd	nd	94
p3 n= 2,5	nd	28	27	nd.	nd	nd	55
p3 n= 3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3 n= 4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3a n=1,0	nd	17	nd	nd.	nd	nd	17
p3a n=2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3a n=2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3a n=3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3a n=4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3b n=1,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3b n=2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3b n=2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3b n=3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3b n=4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3c n=1,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3c n=2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3c n=2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3c n=3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3c n=4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3ac n=1,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3ac n=2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3ac n=2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3ac n=3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3bc n=1,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3bc n=2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3bc n=2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3bc n=3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p3bc n=4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p4 n= 1,0	2,1	< 10	nd	29,9	nd	nd	29,9
p4 n= 2,0	1321,1	8443	3925	2700	859	736	16663
p4 n= 2,5	465,9	1521	1483	308	231	206	3749
p4 n= 3,5	nd	38	71	nd	17	nd	126
p4 n= 4,5	nd	19	56	nd	15	nd	90
p4a n=1,0	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
p4a n=2,0	nd	13,5	14,2	nd	nd	nd	27,7
p4a n=2,5	nd	24,2	23,2	nd	11,6	nd	59
p4a n=3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p4a n=4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p4b n=1,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p4b n=2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd



## Continuação

Amostra	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	<i>m,p</i> - Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)
p4b n=2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p4b n=3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p4b n=4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p5 n= 2,0	42,3	725	551	46	70	72	1464
p5 n= 2,5	nd	139	140	18	38	37	372
p5 n= 3,5	nd	50	124	nd	31	30	235
p5 n= 4,5	nd	46	114	nd	29	28	217
p5a n=1,0	nd	144	125	31	50	39	389
p5a n=2,0	nd	42	50	nd	12	nd	104
p5a n=3,5	nd	31	15	13	19	nd	78
p5a n=4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p5b n=1,0	nd	19	nd	nd.	nd	nd	19
p5b n=2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p5b n=2,5	nd	3,7	3,1	1,2	3,0	1,8	15,4
p5b n=3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p5b n=4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p6 n= 1,0	nd	133	80	14	24	17	268
p6 n= 2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p6 n= 2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p6 n= 3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p6 n= 4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p6a n=1,0	nd	22	18	nd.	nd	nd	40
p6a n=2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p6a n=2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p6a n=3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p6a n=4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p6b n=1,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p6b n=2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p6b n=2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p6b n=3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p6b n=4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p7 n= 2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p7 n= 2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p7 n= 3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p7 n= 4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p7a n=1,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p7a n=2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p7a n=2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p7a n=3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p7a n=4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p8 n=1,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p8 n=2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p8 n=2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p8 n=3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p8b n=1,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p8b n=2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p8b n=3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p8b n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8c n=1,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p8c n=2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p8c n=3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p8c n=4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd

## Continuação

Amostra	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etil- benzeno (µg/L)	<i>m,p</i> - Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)
p8bc n=1,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p8bc n=2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	25	25
p8bc n=2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p8bc n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8bc n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p9 n=1,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p9 n=2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p9 n=2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p9 n=3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p9b n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p9b n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p9b n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p9b n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10 n=2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p10 n=2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p10 n=3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p10 n=4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p10b n=1,0	nd	nd	16,1	nd	nd	nd	16,1
p10b n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10b n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10b n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11 n=2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p11 n=2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p11 n=3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p11 n=4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p11b n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11b n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11b n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11b n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p12 n= 1,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p12 n= 2,0	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p12 n= 2,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p12 n= 3,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd
p12 n= 4,5	nd	nd	nd	nd.	nd	nd	nd

FONTE: CORSEUIL, 1999.

LEGENDA: n.a. – não avaliado    n.d. – não detectado.

TABELA VI - CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NA DA 6ª AMOSTRAGEM DE DADOS REALIZADA EM NOVEMBRO/1999

Amostras	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etil- benzeno (µg/L)	<i>m,p</i> - Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)
P1 n=1,0	nd	4,8	1,5	nd	1,1	nd	7,4
P1 n=2,0	< 5,0	101	98	6,8	11	3,8	220,6
P1 n=2,5	nd	22	11	nd	1,7	nd	34,7
P1 n=3,5	nd	< 1	1,4	nd	nd	nd	1,4
P1 n=4,5	nd	< 1	1,4	nd	nd	nd	1,4
P2 n=1,0	nd	8,4	6,0	1,8	4,6	2,2	23
P2 n=2,0	5,0	237	215	42	142	47	683
P2 n=2,5	17	360	440	34	136	50	1020
P2 n=3,5	nd	2,4	6,9	1,7	3,0	1,4	15,4
P2 n=4,5	nd	1,7	4,2	nd	2,7	1,2	9,8
P3 n=1,0	< 5,0	102	51	11	55	26	245
P3 n=2,0	19	1242	1761	99	310	146	3558
P3 n=2,5	15	1387	1898	150	470	237	4142
P3 n=3,5	< 5,0	12	50	3,6	15	6,4	77
P3 n=4,5	< 5,0	5,8	27	1,7	7,1	3,1	44,7
P3A n=1,0	nd	6,4	nd	nd	nd	nd	6,4
P3A n=2,0	< 5,0	79	61	2,0	4,1	2,1	148,2
P3A n=2,5	< 5,0	72	57	1,6	3,4	1,5	135,5
P3A n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P3A n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P3ACn=1,0	nd	nd	1,3	nd	nd	nd	1,3
P3ACn=2,0	nd	22	14	nd	1,2	< 1	37,2
P3ACn=2,5	nd	23	10	nd	1,8	< 1	34,8
P3ACn=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P3ACn=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P3B n=1,0	nd	1,2	nd	nd	nd	nd	1,2
P3B n=2,0	< 5,0	< 1	nd	nd	nd	nd	< 1
P3B n=2,5	nd	< 1	nd	nd	nd	nd	< 1
P3B n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P3B n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P3BC n=1,0	nd	nd	11	nd	nd	nd	11
P3BC n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P3BC n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P3BC n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P3BC n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P3C n=1,0	nd	3,9	2,0	nd	nd	nd	5,9
P3C n=2,0	6,3	173	221	6,9	25	9,8	435,7
P3C n=2,5	< 5,0	117	147	4,0	13	5,3	286,3
P3C n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P3C n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P4 n=1,0	8,1	964	1069	133	487	244	2897
P4 n=2,0	2078	5185	5976	538	1691	838	14228
P4 n=2,5	< 5,0	205	249	19	65	31	569
P4 n=3,5	< 5,0	23	68	5,1	21	8,8	125,9
P4 n=4,5	< 5,0	28	81	6,4	26	11	152,4
P4A n=1,0	< 5,0	123	44	14	45	18	244
P4A n=2,0	8,4	491	874	73	216	95	1749
P4A n=2,5	6,2	367	552	46	133	60	1158
P4A n=3,5	nd	3,1	4,0	nd	< 1	nd	7,1

## Continuação

Amostras	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etil- benzeno (µg/L)	<i>m,p</i> - Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)
P4A n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P4B n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P4B n=2,0	< 5,0	8,3	2,5	nd	nd	nd	10,8
P4B n=2,5	< 5,0	2,6	nd	nd	nd	nd	2,6
P4B n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P4B n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P5 n=1,0	< 5,0	953	1270	71	601	525	3420
P5 n=2,0	247	7253	8743	716	2200	1152	20064
P5 n=2,5	16	983	886	84	277	147	2377
P5 n=3,5	110	36	118	8,9	51	30	243,9
P5 n=4,5	1244	83	167	16	77	47	390
P5A n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P5A n=2,0	20	908	1218	131	406	188	2851
P5A n=2,5	10	528	500	56	166	79	1329
P5A n=3,5	nd	1,8	2,6	nd	nd	nd	4,4
P5A n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P5B n=1,0	nd	2,2	nd	nd	nd	nd	2,2
P5B n=2,0	nd	15	12	nd	< 1	nd	27
P5B n=2,5	nd	6,8	1,8	nd	nd	nd	8,6
P5B n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P5B n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P6 n=1,0	nd	15	8,5	4,2	12	5,2	44,9
P6 n=2,0	< 5,0	27	15	nd	< 1	nd	42
P6 n=2,5	< 5,0	21	11	nd	1,7	nd	33,7
P6 n=3,5	13	1,2	1,7	nd	1,1	nd	4
P6 n=4,5	151	36	12	5,8	6,1	3,2	63,1
P6A n=1,0	< 5,0	12	4,6	nd	4,2	1,3	22,1
P6A n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P6A n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P6A n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P6A n=4,5	nd	< 1	nd	nd	nd	nd	< 1
P6B n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P6B n=2,0	< 5,0	8,2	2,2	nd	nd	nd	10,4
P6B n=2,5	< 5,0	4,6	nd	nd	nd	nd	4,6
P6B n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P6B n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P7 n=1,0	nd	19	1,3	1,3	1,3	1,1	24
P7 n=2,0	nd	1,9	nd	nd	nd	nd	1,9
P7 n=2,5	nd	1,3	< 1	nd	nd	nd	1,3
P7 n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P7 n=4,5	nd	< 1	nd	nd	nd	nd	< 1
P7A n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P7A n=2,0	nd	< 1	nd	nd	nd	nd	< 1
P7A n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P7A n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P7A n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P8 n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P8 n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P8 n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P8 n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P8B n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

## Continuação

Amostras	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etil- benzeno (µg/L)	<i>m,p</i> - Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)
P8B n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P8B n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P8B n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P8B n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P8BC n=1,0	nd	nd	2,6	nd	< 1	nd	2,6
P8BC n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P8BC n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P8BC n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P8BC n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P8C n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P8C n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P8C n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P8C n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P8C n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P9 n=1,0	nd	< 1	nd	nd	nd	nd	< 1
P9 n=2,0	< 5,0	1,5	nd	nd	nd	nd	1,5
P9 n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P9 n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P9B n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P9B n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P9B n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P9B n=3,5	< 5,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P10 n=1,0	nd	< 1	nd	nd	nd	nd	< 1
P10 n=2,0	nd	1,9	nd	nd	nd	nd	1,9
P10 n=2,5	nd	1,6	nd	nd	nd	nd	1,6
P10 n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P10 n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P10B n=1,0	nd	< 1	nd	nd	nd	nd	< 1
P10B n=2,5	nd	< 1	nd	nd	nd	nd	< 1
P10B n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P10B n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P11 n=2,0	nd	nd	< 1	nd	nd	nd	< 1
P11 n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P11 n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P11 n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P11B n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P11B n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P11B n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P11B n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P11B n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P12 n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P12 n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P12 n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P12 n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P12 n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

FONTE: CORSEUIL, 1999.

LEGENDA: n.a. – não avaliado    n.d. – não detectado.

TABELA VII - CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NA DA 7ª AMOSTRAGEM DE DADOS REALIZADA EM ABRIL/2000

Amostra	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etil- benzeno (µg/L)	<i>m,p</i> - Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)
p1 n= 2,0	15,5	31	nd	nd	nd	nd	31
p1 n= 2,5	14,6	28	nd	nd	nd	nd	28
p1 n= 3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p1 n= 4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p2 n= 2,0	12,1	33	nd	nd	25	nd	58
p2 n= 2,5	44,5	58	nd	nd	28	22	108
p2 n= 3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p2 n= 4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p3 n= 1,0	nd	32	29	26	28	22	137
p3 n= 2,0	9,7	63	39	28	32	30	192
p3 n= 2,5	43,2	161	102	57	60	84	464
p3 n= 3,5	nd	29	30	nd	27	18	104
p3 n= 4,5	nd	nd	29	nd	26	18	73
p3A n=1,0	19,8	49	60	27	27	20	183
p3A n=2,0	2131,5	1521	1416	233	148	251	3569
p3A n=2,5	889,8	805	675	126	76	112	1794
p3A n=3,5	9,5	29	36	nd	26	nd	91
p3A n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p3B n=1,0	138,8	328	395	72	61	87	943
p3B n=2,0	51,2	127	148	37	35	36	383
p3B n=2,5	nd	27	31	nd	25	nd	83
p3B n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p3B n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p3C n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p3C n=2,0	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
p3C n=2,5	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
p3C n=3,5	nd	31	28	nd	26	18	103
p3C n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p3AC n=1,0	nd	29	nd	nd	25	nd	54
p3AC n=2,0	10,1	54	49	27	30	28	188
p3AC n=2,5	8,6	43	41	26	27	21	158
p3AC n=3,5	41,7	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p3AC n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p3BC n=1,0	nd	nd	29	nd	nd	nd	29
p3BC n=2,0	106,6	172	187	40	37	38	474
p3BC n=2,5	18,2	37	39	nd	25	nd	101
p3BC n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p3BC n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p4 n= 1,0	24,5	443	755	116	126	237	1677
p4 n= 2,0	2193,2	2293	2839	374	296	575	6377
p4 n= 2,5	30,5	66	107	35	34	34	276
p4 n= 3,5	12,3	44	81	31	32	29	217
p4 n= 4,5	11,6	40	69	30	31	27	197
p4A n=1,0	23,1	152	180	48	45	55	480
p4A n=2,0	2503,2	1903	1956	300	192	352	4703
p4A n=2,5	1230,5	1074	1097	302	106	177	2756
p4A n=3,5	41,2	60	76	34	30	25	225
p4A n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p4B n=1,0	8,9	50	83	30	30	25	218

## Continuação

Amostra	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etil- benzeno (µg/L)	<i>m,p</i> - Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)
p4B n=2,0	353,8	977	1616	272	207	381	3453
p4B n=2,5	20,5	98	130	35	34	34	331
p4B n=3,5	nd	28	34	nd	25	nd	87
p4B n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p5 n= 2,0	1112,5	2012	2521	1031	207	410	6181
p5 n= 2,5	90,7	172	249	49	48	62	580
p5 n= 3,5	14,1	45	79	30	31	28	213
p5 n= 4,5	10,6	40	66	29	30	26	191
p5A n=1,0	10,0	66	71	28	30	26	221
P5A n=2,0	438,8	1352	2107	241	220	402	4322
p5A n=2,5	248,1	679	1065	133	125	213	2215
p5A n=3,5	9,7	37	67	30	30	25	189
p5A n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p5B n=1,0	9,4	35	39	25	26	18	143
p5B n=2,0	46,2	136	115	47	44	54	396
P5B n=2,5	79,9	159	128	52	48	57	444
p5B n=3,5	nd	27	31	nd	26	nd	84
p5B n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p6 n= 1,0	nd	34	34	26	27	19	140
p6 n= 2,0	83,3	195	170	51	48	56	520
p6 n= 2,5	16,4	66	35	31	31	26	189
p6 n= 3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p6 n= 4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p6A n=1,0	nd	29	nd	nd	nd	nd	29
p6A n=2,0	24,7	44	37	nd	25	nd	106
p6A n=2,5	7,6	28	29	nd	nd	nd	57
p6A n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p6A n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p6B n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p6B n=2,0	20,0	31	nd	nd	nd	nd	31
p6B n=2,5	9,2	29	nd	nd	nd	nd	29
p6B n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p6B n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p7 n= 2,0	10,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p7 n= 2,5	nd	38	28	nd	26	17	109
p7 n= 3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p7 n= 4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p7A n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p7A n=2,0	nd	27	nd	nd	nd	nd	27
p7A n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p7A n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p7A n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8 n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8 n=2,0	7,7	26	nd	nd	nd	nd	26
p8 n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8 n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P8 n=4,5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
p8B n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8B n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8B n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8B n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8C n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Continuação							
Amostra	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etil- benzeno (µg/L)	<i>m,p</i> - Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)
P8C n=2,0	12,1	33	31	nd	nd	nd	64
p8C n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8C n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8C n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8BC n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8BC n=2,0	22.5	34	30	nd	nd	nd	64
p8BC n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8BC n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8BC n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p9 n=1,0	nd	nd	29	nd	nd	nd	29
p9 n=2,0	37.5	90	103	33	31	27	284
p9 n=2,5	12,5	35	40	25	26	17	143
p9 n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p9B n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p9B n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p9B n=2,5	14.8	31	32	nd	nd	nd	63
p9B n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10 n=2,0	8,9	30	nd	nd	nd	nd	30
p10 n=2,5	6,5	29	29	nd	25	nd	83
p10 n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10 n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10B n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10B n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10B n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10B n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11 n=2,0	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
p11 n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11 n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11 n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P11B n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11B n=2,0	6.6	29	nd	nd	nd	nd	29
p11B n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11B n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11B n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p12 n= 1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p12 n= 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p12 n= 2,5	14.6	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p12 n= 3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p12 n= 4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P13 n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P13 n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P13 n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P13 n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P14 n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P14 n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P14 n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P14 n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

FONTE: CORSEUIL, 2000.

LEGENDA: n.a. – não avaliado    n.d. – não detectado.



TABELA VIII - CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NA 8ª AMOSTRAGEM DE DADOS REALIZADA EM NOVEMBRO/2000

Amostra	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	<i>m,p</i> - Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)	1,3,5- TMB (µg/L)
p1 n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p1 n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p1 n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p1 n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p1 n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p2 n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p2 n=2,0	nd	nd	nd	nd	< 10	nd	< 10	< 10
p2 n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	< 10	< 10	nd
p2 n=3,5	nd	< 10	nd	nd	< 10	nd	< 10	nd
p2 n=4,5	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
p3 n=1,0	nd	< 10	61	nd	16	11	88	nd
p3 n=2,0	515,95	3639	6928	642	1383	1295	13659	83
p3 n=2,5	300,15	3888	8571	874	1773	1769	16875	107
p3 n=3,5	nd	< 10	114	24	11	29	178	15
p3 n=4,5	nd	< 10	121	24	< 10	29	174	14
p3a n=1,0	3,32	71	210	17	31	24	353	nd
p3a n=2,0	1334,95	6481	12140	1184	2327	2327	24459	148
p3a n=2,5	1053,74	2981	5203	389	891	999	10463	n.a
p3a n=3,5	nd	< 10	61	12	25	15	113	nd
p3a n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p3b n=1,0	nd	16	26	nd	nd	nd	42	nd
p3b n=2,0	nd	1789	3455	509	904	855	7512	76
p3b n=2,5	nd	833	1402	163	305	283	2986	21
p3b n=3,5	nd	77	nd	nd	12	nd	89	nd
p3b n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p3c n=1,0	nd	< 10	16	10	< 10	20	46	nd
p3c n=2,0	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
p3c n=2,5	184,44	1552	3227	473	853	746	6851	40
p3c n=3,5	36,12	467	926	52	148	150	1743	14
p3ac n=1,0	nd	12	40	nd	< 10	nd	52	nd
p3ac n=2,0	336,34	1937	2740	251	487	516	5931	33
p3ac n=2,5	482,41	3257	5167	608	1102	981	11115	27
p3ac n=3,5	nd	nd	< 10	nd	nd	nd	< 10	nd
p3ac n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p3bc n=1,0	nd	11	nd	nd	nd	nd	11	nd
p3bc n=2,0	nd	851	1329	185	315	250	2930	14
p3bc n=2,5	nd	730	1184	154	259	207	2534	< 10
p3bc n=3,5	nd	99	89	12	19	< 10	219	nd
p3bc n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p4 n=1,0	nd	116	237	13	34	80	480	15
p4 n=2,0	1027,88	11411	21706	1579	3385	3244	41325	25
p4 n=2,5	35,47	189	528	90	206	128	1141	n.a
p4 n=3,5	nd	74	485	33	97	79	768	32
p4 n=4,5	nd	61	447	32	92	71	703	31
p4a n=1,0	nd	68	206	19	37	25	355	nd
p4a n=2,0	917,14	5892	15386	1705	3288	3296	29567	270
p4a n=2,5	638,62	7146	18239	2031	3929	3885	35230	271
p4a n=3,5	nd	54	281	48	89	65	537	10
p4a n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

## Continuação

Amostra	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	<i>m,p</i> - Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)	1,3,5- TMB (µg/L)
p4b n=1,0	nd	20	32	nd	< 10	nd	52	nd
p4b n=2,0	143,77	1645	2240	368	727	616	5596	45
p4b n=2,5	14,87	1315	1994	277	534	443	4563	18
p4b n=3,5	nd	< 10	22	nd	11	nd	33	nd
p4b n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p5 n= 1,0	nd	345	1112	76	533	920	2986	88
p5 n= 2,0	342,53	9982	23633	2304	3770	3705	43394	190
p5 n=2,5	122,06	2812	7440	822	1667	1677	14418	73
p5 n= 3,5	nd	40	391	19	101	96	647	10
p5 n= 4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p5a n=1,0	nd	80	217	24	43	43	407	18
p5a n=2,0	61,66	4691	15118	1785	3478	3195	28267	305
p5a n=2,5	77,98	2503	7659	821	1623	1570	14176	113
p5a n=3,5	nd	39	212	35	49	31	366	17
p5a n=4,5	nd	52	455	35	138	129	809	14
p5b n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p5b n=2,0	nd	691	225	254	536	429	2045	29
p5b n=2,5	nd	660	178	188	389	310	1726	26
p5b n=3,5	nd	nd	nd	nd	< 10	nd	< 10	nd
p5b n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p6 n= 1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p6 n= 2,0	nd	191	20	29	34	21	221	14
p6 n=2,5	nd	142	nd	18	25	20	205	16
p6 n= 2,5	nd	169	nd	21	38	11	239	19
p6 n= 3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p6 n= 4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p6a n=1,0	nd	11	nd	nd	nd	nd	11	nd
p6a n=2,0	nd	62	nd	nd	nd	nd	62	nd
p6a n=2,5	nd	47	nd	nd	< 10	nd	47	nd
p6a n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p6a n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p6b n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p6b n=2,0	nd	158	40	28	54	35	315	nd
p6b n=2,5	nd	211	nd	43	77	55	386	nd
p6b n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p6b n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p7 n= 1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p7 n= 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p7 n= 2,5	nd	< 10	nd	nd	nd	nd	< 10	nd
p7 n= 3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p7 n= 4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p7a n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p7a n=2,0	nd	26	nd	nd	< 10	nd	26	nd
p7a n=2,5	nd	18	nd	nd	nd	nd	18	nd
p7a n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p7a n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8 n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8 n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8 n=2,5	nd	132	49	28	45	21	275	14
p8 n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8b n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8b n=2,0	nd	24	nd	nd	nd	nd	24	nd

## Continuação

Amostra	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	<i>m,p</i> - Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)	1,3,5- TMB (µg/L)
p8b n=2,5	0,22	40	nd	nd	< 10	nd	40	nd
p8b n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8b n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8c n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8c n=2,0	nd	118	162	23	37	22	362	nd
p8c n=2,5	nd	94	55	16	24	< 10	189	nd
p8c n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8c n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8bc n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8bc n=2,0	nd	25	nd	nd	< 10	nd	25	nd
p8bc n=2,5	nd	11	nd	nd	nd	nd	11	nd
p8bc n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p8bc n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p9 n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p9 n=2,0	nd	28	nd	nd	< 10	nd	28	nd
p9 n=2,5	19,28	537	334	123	211	161	1366	44
p9 n=3,5	nd	< 10	nd	nd	< 10	nd	< 10	nd
p9b n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p9b n=2,0	nd	11	nd	nd	nd	nd	11	nd
p9b n=2,5	nd	< 10	nd	nd	< 10	nd	< 10	nd
p9b n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10 n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10 n=2,0	nd	50	nd	nd	nd	nd	50	nd
p10 n=2,5	0,77	97	nd	18	29	< 10	144	nd
p10 n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10 n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10b n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10b n=2,5	nd	26	nd	nd	nd	nd	26	nd
p10b n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p10b n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11 n=2,0	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
p11 n=2,5	nd	25	nd	nd	nd	nd	25	nd
p11 n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11 n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11b n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11b n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11b n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11b n=3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p11b n=4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p12 n= 1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p12 n= 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p12 n= 2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p12 n= 3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p12 n= 4,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p13 n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p13 n=2,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p13 n=2,5	nd	< 10	nd	nd	nd	nd	< 10	nd
p13 n=3,5	nd	< 10	nd	nd	nd	nd	< 10	nd
p13 n=4,5	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
p14 n=1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p14 n=2,0	nd	< 10	nd	nd	nd	nd	< 10	nd
p14 n=2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd



Continuação

Amostra	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	<i>m,p</i> - Xilenos (µg/L)	<i>o</i> -Xilenos (µg/L)	BTEX Total (µg/L)	1,3,5- TMB (µg/L)
P24 n=1,0	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
P24 n=2,0	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
P24 n=2,5	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
P24 n=3,5	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
P24 n=4,5	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a

FONTE: CORSEUIL, 1999.

LEGENDA: n.a. – não avaliado    n.d. – não detectado.